

HANDBUCH
DER
KOLLOIDWISSENSCHAFT
IN EINZELDARSTELLUNGEN

UNTER MITWIRKUNG VON FACHGENOSSEN
HERAUSGEGEBEN

VON
PROF DR WOLFGANG OSTWALD
UNIVERSITÄT LEIPZIG

*

BAND I
LICHT UND FARBE
IN KOLLOIDEN

*

ERSTER TEIL



DRESDEN UND LEIPZIG

VERLAG VON THEODOR STEINKOPFF

1924

PIA OSTWALD

in

Dankbarkeit

Wie im Untertitel zum Ausdruck gebracht, hat der Verfasser die phänomenologische Behandlungsweise des Themas gewählt. Die Kennzeichen dieser Darstellungsmethode erblickt der Verfasser eistens in der Beachtung möglichst aller, nicht nur ausgewählter, zu irgendeiner Theorie passender Erscheinungen. Ein zweites Kennzeichen besteht in dem Versuch möglichst sauberer begrifflicher Scheidung und Ordnung dieser Erscheinungen. Ohne Zorn sei dabei der Verwunderung Ausdruck gegeben, daß mehrfach heute von Fachgenossen, die großes Gewicht z. B. auf chemische oder mathematische Genauigkeit legen, derartige begriffliche und logische Sauberkeit unterschätzt wird, daß Arbeiten dieser Art zwar gerne und ausgiebig benutzt, in ihren Schriften indessen nicht genannt oder sogar verächtlich gemacht werden. Die phänomenologische Darstellungsmethode scheint aber dem jetzigen Stande unserer Kenntnis von den optischen Eigenschaften disperser Systeme noch am besten zu entsprechen. Sie ist zudem die vorsichtiger und wertbestandigere Methode. Sie soll und wird in späterer Zeit einen Darstellung Platz machen, die in mehr deduktiver Form ausgeht von einer allgemeinen, jedenfalls elektronistischen Theorie der Lichtaufnahme, Lichtumwandlung und Lichtabgabe in dispersen Systemen und die in einem entsprechend strengeren, insbesondere ausgiebiger mathematisch gezielten Gewand gekleidet sein wird. Aber Diamanten müssen erst gegraben und gefunden werden, bevor man sie schleifen und zum Schmuck zusammensetzen kann. Zu der ersteren bescheideneren Art wissenschaftlicher Arbeit soll vorliegendes Buch einen Beitrag darstellen.

Als Leserkreis hat der Verfasser sich nicht nur die wissenschaftlichen Fachgenossen im engeren Sinne, sondern ganz besonders die Mitarbeiter in angewandten Gebieten der Kolloidwissenschaft gedacht. So wird vielleicht der Mediziner, der Trübungserscheinungen beobachtet und studiert, über die Faktoren und theoretischen Grundlagen dieser Erscheinungen einiges Nützliche finden, desgleichen vielleicht auch der Hersteller weißer Farbstoffe. Eine Sammlung, Beschreibung und Abbildung der bis 1914 bekannten ultramikroskopischen Apparaturen stand, soweit der Verfasser weiß, ebenfalls noch nicht zur Verfügung. Desgleichen findet man in den Lehrbüchern der Kolloidchemie keine oder höchst spärliche Daten über die

hier ausführlicher behandelten Gebiete der optischen Drehung und der Polarisaton kolloider Systeme. Oder aber, es darf auf die ziemlich reichhaltigen, in einzelnen Fragen bis 1914 tunlichst vollständigen Literaturzusammenstellungen verwiesen werden. In der Tat hat der Verfasser nicht nur den Arbeitsgenossen in seinem Laboratorium, sondern auch auswärtigen Fachgenossen Dutzende von Malen die Korrekturbogen vorliegenden Buches anscheinend mit Nutzen zur Verfügung stellen können, und es hat nicht an freundlichen Ermunterungen gefehlt, das Buch endlich allgemein zugänglich zu machen.

Daß in einer phänomenologischen Darstellung optischer Erscheinungen besonderer Wert auf bildliche Anschauungsmittel gelegt wurde, ist nahelegend. Ein großer Teil der kuivenmäßigen Darstellungen wurde vom Verfasser neu und einheitlich gezeichnet auf Grund der Originalzahlen. Der Verfasser fühlt sich dem Verleger, Herrn Th. Steinkopff, aufrichtig verpflichtet, für sein verständnisvolles und ungewöhnlich weites Entgegenkommen gerade in dieser Hinsicht.

Ohne die Hilfe seiner Frau Pia wäre auch das vorliegende Buch schwerlich zustande gekommen.

Es ist möglich, daß diesem oder jenem Fachgenossen die gewählte Darstellungsform gelegentlich als überflüssig breit, die Vorsicht in der Heranziehung der knapperen, aber so sehr viel verantwortungsvolleren deduktiven mathematischen Formulierung zuweilen als unnötiger Verzicht erscheinen mag. Der Verfasser bittet, hier mit einigen Worten eines Fachgenossen antworten zu dürfen, der gewiß an wissenschaftlicher Einsicht, nicht so leicht indessen an Ehrfurcht vor der Mannigfaltigkeit der Erscheinungen übertroffen werden konnte. „Künftig, wenn man erst das Einfache als einfach, das Zusammengesetzte als zusammengesetzt, das Erste und Obere als ein solches, das Zweite, Abgeleitete auch als ein solches anerkennen und schauen wird, dann läßt sich dieser ganze Vortrag ins Engere zusammenziehen, welches, wenn es uns nicht selbst noch glücken sollte, wir einer heiter tätigen Mit- und Nachwelt überlassen.“ (Goethe, Zur Farbenlehre, Abschnitt 357)

Inhaltsverzeichnis

| | Vorwort | Seite |
|-------|---|-------|
| § 1 | Einleitung | 1 |
| | Erstes Kapitel Optische Heterogenität kolloider Systeme | |
| § 2 | Trübungserscheinungen Allgemeines | 3 |
| | 1 Einleitung 3 — 2 Trübung kolloider Systeme Allgemeines 4 — 3 Nähere Definition der Trübung 6 — 4 Messung der Trübungsstärke 6 — 5 Brechungs- und Spiegelungstrübung 8 — 6 Brechungs- und Spiegelungstrübung bei extremen Dispersitätsgraden und Konzentrationen 8 — 7 Beugungstrübung 18 | |
| § 3 | Spezielles über Trübungserscheinungen nichtmetallischer Dispersoide | 22 |
| | 1 Experimentelles über Trübung kolloider nicht metallischer Systeme Zeitliche Variationen der Trübungsstärke 22 — 2 Experimentelles über den Einfluß des Dispersitätsgrades auf die Trübungsstärke nichtmetallischer Dispersoide 24 — 3 Experimentelles über den Einfluß der Konzentration auf die Trübung nichtmetallischer Dispersoide Anomalien 25 — 4 Trübungserscheinungen bei Zustandsänderungen von Kolloiden 36 — 5 Trübungserscheinungen beim Gelatinieren und Quellen 39 — 6 Trübungserscheinungen bei komplexen Emulsoiden (konsistenten Fetten usw.) 42 — 7 Trübungserscheinungen beim Wässern und Entwässern von Emulsoiden 44 — 8 Trübungen in Kieselsäuregele 46 — 9 Theorie der Trübungen in Kieselsäuregele 52 — 10 Kritische Trübungen 60 | |
| § 4 | Spezielles über Trübungserscheinungen metallischer Dispersoide | 65 |
| | 1 Seltliche Strahlung bei Metallsolen Allgemeines 65 — 2 Einfluß von Schichtdicke und Dispersitätsgrad auf Brechungsexponent und Reflexionsvermögen von Metallen 70 — 3 Experimentelles über Strahlung in Metallsolen 75 — 4 Trübung in Farbstoffsolen 78 | |
| § 5 | Strengere Theorie der Trübungserscheinungen in Dispersoiden | 79 |
| | 1 Strengere Theorie der Trübung nichtmetallischer Dispersoide 79 — 2 Strengere Theorie der Trübung in Metallsolen 85 | |
| | Zweites Kapitel Optische Heterogenität kolloider Systeme, Tyndallphänomen | |
| * § 6 | Tyndallphänomen | 95 |
| | 1 Allgemeines, Methodik 95 — 2 Verbreitung des Tyndallkegels bei sub molekularen Dispersoiden 100 — 3 Einfluß des Dispersionsmittels auf den Tyndallkegel 102 — 4 Tyndallkegel bei hochdispersen Systemen, Verhalten „homogener“ Stoffe 103 — 5 Tyndallkegel bei hochdispersen Systemen, Verhalten von „Lösungen“ 108 — 6 Zeitliche Änderung | |

des Tyndalllichtes hochdisperser Systeme 111 — 7 Ultravioletter Tyndallkegel 113 — 8 Röntgen-Tyndallkegel 115 — Zusatz bei der Korrektur 117

Drittes Kapitel Optische Heterogenität kolloider Systeme, Ultramikroskopie

- § 7 Allgemeines über Ultramikroskopie 120
 1 Allgemeines über Beugung und Interferenz des Lichtes an dispersen optischen Oberflächen 120 — 2 Mikroskope und Ultramikroskopie 123 — 3 Ultramikroskopische Nomenklatur 128
- § 8 Ultramikroskopische Apparate 130
 1 Ultramikroskopie nach H. Siedentopf und R. Zsigmondy, Spalt- oder Tyndall Ultramikroskop 130 — 2 Weitere Ultramikroskope, Ultrakondensoren 136 — 3 Vergleich der verschiedenen Ultramikroskope 145
- § 9 Spezielle Ultramikroskopie dispersoider Systeme 147
 1 Ultramikroskope der Suspensioide 147 — 2 Ultramikroskopie größerer Suspensioide und nichtsolvatisierter Emulsioide, Beugungsfiguren 150
 3 Ultramikroskope der Emulsioide 155 — 4 Ultramikroskope von Gallerten und Emulsoidkomplexen 160 — 5 Ultramikroskope von Zustandsänderungen 166 — 6 Anhang Mikroskopische Untersuchungen von Gallerten usw. 175 — Ultramikroskopie kritischer Flüssigkeitsgemische und kristallinischer Flüssigkeiten 179 — 8 Ultramikroskope von Farbstofflösungen 183 — 9 Ultramikroskope fester Kolloide 187
- § 10 Quantitative Ultramikroskopie und Leistungsgrenzen ultramikroskopischer Methoden 188
 1 Ultramikroskopische Bestimmung des Dispersitätsgrades in Kolloiden, qualitative Schätzung 188 — 2 Quantitative ultramikroskopische Bestimmung des Dispersitätsgrades nach H. Siedentopf und R. Zsigmondy 191 — 3 Fehlerquellen bei der quantitativen ultramikroskopischen Bestimmung des Dispersitätsgrades 193 — 4 Dimensionsgrenzen der Ultramikroskope 198 — Anhang Die Differenzierung mikroskopischer Bilder, Chromo-Mikro- und Chromo-Ultramikroskopie 202

Viertes Kapitel Polarisation in kolloiden Systemen

- § 11 Theoretisches über Polarisation in Dispersoiden 210
 1 Allgemeines 210 — 2 Allgemeines über Polarisation in dispersen Systemen 212
- § 12 Experimentelles über Gesamtpolarisation in Dispersoiden 215
 1 Experimentelles über Polarisation in gasförmigen Dispersoiden 215 — 2 Experimentelles über Gesamtpolarisation in flüssigen, nichtmetallischen Dispersoiden 219 — 3 Experimentelles über die Gesamtpolarisation metallischer Kolloide 230 — 4 Zusammenfassung der experimentellen Ergebnisse der Gesamtpolarisation in Dispersoiden 243
- § 13 Speziellere Theorie der Gesamtpolarisation in Dispersoiden 244
 1 Theorie der Gesamtpolarisation in nichtmetallischen Dispersoiden 244 — 2 Theorie der Gesamtpolarisation in Metallsolen 248
- § 14 Einzelpolarisation in Kolloiden 256
 Anhang Ermittlung von Dispersitätsgrad und Konzentration aus Polarisationsmessungen 259

Fünftes Kapitel Drehung der Polarisationsebene in Kolloiden

- § 15 Allgemeines Drehung in Suspensoiden 261
 1 Allgemeines 261 — 2 Experimentelles über optische Aktivität in suspensoiden Systemen 263

| | Seite |
|---|-------|
| § 16 Optische Drehung in solvatisierten Emulsoiden | 266 |
| 1 Beispiele Literatur 266 — 2 Multirotation in emulsoiden Kolloiden 268 — 3 Kinetik der Multirotation der Gelatine 276 — 4 Einfluß der Konzentration 280 — 5 Einfluß der Temperatur 283 — 6 Einfluß von Zusätzen 286 | |
| § 17 Verhalten der optischen Drehung bei kolloiden Zustandsänderungen Übergangserscheinungen | 289 |
| 1 Änderung d. optischen Aktivität solvatisierter Emulsioide bei Zustandsänderungen Einfluß des Dispersitätsgrades 289 — 2 Verhalten des Termsins 297 — 3 Übergangserscheinungen bei Molekulardispersoiden 304 — Anhang Akzidentelle Zirkularpolarisation in Kolloiden 308 | |

Sechstes Kapitel Allgemeine Absorption in Kolloiden Brechungs-, Beugungs- und Oberflächenfarben

| | |
|--|-----|
| § 18 Allgemeine Absorption Gesetze von Lambert und Beer Farbkraft | 308 |
| 1 Allgemeines Gesetz von Lambert und Beer 308 — 2 Das Lambert-Beersche Gesetz bei nichtmetallischen Kolloiden Allgemeines 312 — 3 Extinktion in Metallsolen Allgemeines 314 — 4 Experimentelles über das Lambert-Beersche Gesetz bei nichtmetallischen Kolloiden 324 — 5 Experimentelles über das Lambert-Beersche Gesetz bei Metallsolen 329 — 6 Experimentelles über das Lambert-Beersche Gesetz bei Molekular- und Iondispersoiden, Übergangserscheinungen, komplexe Fälle 333 — 7 Absolute Absorptionswerte in Kolloiden, Farbkraft, analytische Verwendung von Kolloidfärbungen 340 — 8 Einfluß des Dispersitätsgrades auf die Farbkraft kolloider Lösungen 345 — 9 Einfluß von Zusätzen usw. auf die Farbkraft kolloider Lösungen 351 — 10 Zur Theorie der Farbkraft kolloider Systeme 359 | |
| § 19 Heterogenitätsfarben kolloider Systeme Allgemeines | 360 |
| 1 Allgemeines über Entstehung von Farben in Dispersoiden, Heterogenitätsfarben, Absorption und Chromanalyse 360 — 2 Weitere farbbildende Faktoren in Dispersoiden, Interferenz, Dispersion, Resonanz 364 — 3 Doppelfärbigkeit (Bichroismus) in Kolloiden, Unterscheidung von ähnlichen Farbphänomenen 368 — 4 Polychroismus 370 — 5 Methodik Unterscheidung von Absorptions- und Heterogenitätsfarben 376 | |
| § 20 Farben „farbloser“ Kolloide Allgemeines Brechungs- und Beugungs- farben 383 | 381 |
| § 21 Opaleszenz- oder Beugungsfarben | 390 |
| 1 Allgemeines 390 — 2 Opaleszenz und Trübung 392 — 3 Ultraviolette Opaleszenz 396 — 4 Quantitative Messung von Opaleszenzfarben 401 — 5 Theorie der Opaleszenzfarben 408 — 6 Experimentelle Prüfung der Opaleszenztheorie 417 — 7 Farben in Dispersoiden mit gasförmigen Dispersionsmitteln, Tyndalls Blau und Himmelsfarben 424 | |
| § 22 Farben des Dampfstrahls und verwandte Erscheinungen | 427 |
| 1 Experimentelles 427 — 2 Zur Theorie des farbigen Dampfstrahls 438 | |
| § 23 Metallische oder Oberflächen-Farben in Kolloiden | 446 |
| 1 Allgemeine optische Eigentümlichkeiten von Systemen mit metallischen Farben 446 — 2 Körper- und Oberflächenfarben, experimentelle Unterschiede 447 — 3 Beziehungen zwischen Oberflächenfarben und anderen optischen Eigenschaften, Gesetze von W. Haldinger, G. Stokes und A. Kundt 457 — 4 Zur Theorie der Oberflächenfarben, Analytisches 462 — 5 Zur Theorie der Oberflächenfarben, Synthetisches 474 — 6 Oberflächenfarben und Dispersitätsgrad, Bichroismus und selektive Beugungsfarben in Kolloiden 475 — 7 Weitere Eigentümlichkeiten von Oberflächen- und Körperfarben in dispersen Systemen, Innere und äußere Oberflächenfarbe 479 — 8 Methoden zur experimentellen Untersuchung von Oberflächen- und Körperfarben speziell in suspensoiden, dispersen Systemen 481 | |

| | | |
|---|--|-------|
| Siebentes Kapitel Brechung und Doppelbrechung in Kolloiden | | Seite |
| § 24 | Allgemeines über Brechung und Dispersion in dispersen Systemen | 485 |
| | 1 Einleitung 485 — 2 „Mittlerer“ Brechungskoeffizient grobdisperser Systeme 486 — 3 Mittlerer Brechungskoeffizient höher disperser Systeme, Phänomenologisches 491 — 4 Mittlerer Brechungskoeffizient höher disperser Systeme, Theoretisches 494 — 5 Mischungsformeln bei Molekulardispersoiden 499 — 6 Gleichungen von R. Wintgen und H. Wiegner 464 — 7 Allgemeines über Dispersion in Dispersoiden 505 — 8 Zur Methodik der Refraktionsbestimmungen 507 | |
| § 25 | Spezielles über Brechung und Dispersion in Kolloiden | 508 |
| | 1 Brechung und Dispersion in groben Suspensionen, „Pulverrefraktion“ 508 — 2 Brechung und Dispersion in festen Hydrogelen 513 — 3 Brechung in Kristalldispersoiden 517 — 4 Brechung nichtmetallischer, suspensoider und schwach solvatisierter Sole 522 — 5 Brechung solvatisierter und emulsoider Kolloide 529 — 6 Übergangserscheinungen zum Verhalten molekulardisperser Systeme 539 | |
| | Namenverzeichnis | 541 |
| | Sachregister | 547 |

§ 1. Einleitung

Kolloide Systeme, insbesondere kolloide Lösungen, zeigen wie andere Gebilde die optischen Erscheinungen der allgemeinen und selektiven Absorption (Lichtschwächung und Farbe), der Refraktion (Brechung) und Reflexion (Spiegelung), oder auch des Drehungsvermögens der Polarisationsebene, der Phosphoreszenz (Lumineszenz) usw. Da die systematische Erforschung möglichst aller Eigenschaften von Stoffen in kolloidem Zustande zur Zeit erst begonnen hat, so kann es nicht wundernehmen, daß die genannten Erscheinungsgruppen bisher in sehr ungleichem Maße und oft nur nebenbei an kolloidem Material untersucht worden sind. Da weiterhin mit beträchtlicher Wahrscheinlichkeit geschlossen werden kann, daß Kolloide wie in andern Beziehungen so auch in Hinsicht auf ihre optischen Erscheinungen vielfach Eigentümlichkeiten aufweisen werden, die Konsequenzen nämlich des ihnen zugeordneten besonderen Dispersitätsgebietes, so liegt hier ein reiches und interessantes Arbeitsgebiet vor. Es sind insbesondere die allgemeineren optischen Eigenschaften (allgemeine Absorption, Brechung usw.), deren Studium zum Teil noch sehr vernachlässigt ist zugunsten der spezielleren Optik der Kolloide, welche die auffälligeren Erscheinungen wie z. B. die der Farbe kolloider Systeme behandelt. Auf der andern Seite tritt aber die Wichtigkeit der kolloidchemischen Betrachtungs- und Behandlungsweise auch vieler zur Zeit nur allgemein physikalisch angefaßter optischer Probleme deutlich zutage, wenn man sich vergegenwärtigt, daß ganze große optische Erscheinungsgebiete, wie z. B. das überaus interessante der künstlichen oder akzidentellen Doppelbrechung, ganz vorwiegend an kolloidem und ihm sehr nahestehendem Material aufgefunden und studiert worden sind. Wie das Beispiel zeigt, existieren also ganze Gebiete auch allgemein interessanter op-

tischer Erscheinungen, die in allerengster Weise gerade an die Besonderheiten des kolloiden resp überhaupt dispersen Zustandes geknüpft sind

Im vorliegenden Buche kann aus den eben erwähnten Gründen nicht eine völlig erschöpfende Darstellung dieser Erscheinungen in kolloiden Systemen gegeben werden. Zwar liegt es nahe und bietet nicht geringes Interesse, etwa an der Hand eines größeren Lehrbuchs der Optik sich alle die Besonderheiten theoretisch zu entwickeln, die eine systematische Übertragung möglichst aller optischer Gesetzmäßigkeiten gerade auf disperse und kolloide Systeme ergeben würde, zweifellos fanden sich bei einer solchen konsequent durchgeführten „Optik disperser Systeme“ mancherlei neue und interessante Beziehungen und Probleme. Indessen soll hiervon mit Rücksichtnahme auf den überwältigend großen Umfang eines solchen Unternehmens abgesehen und die Auswahl der zu behandelnden Probleme möglichst im Anschluß an die bisher schon aufgestellten experimentellen Untersuchungen vorgenommen werden.

Auch in der Reihenfolge der zu besprechenden optischen Erscheinungsgebiete soll auf Kosten systematischer Strenge der verschiedenen praktischen Wichtigkeit einzelner Phänomene insofern Rechnung getragen werden, als die speziellen optischen Eigenschaften kolloider und überhaupt disperser Systeme zuerst behandelt werden sollen. Es sind dies die Erscheinungen der optischen Heterogenität disperser Systeme (Trübung usw.), das damit auf das engste zusammenhängende sogenannte Tyndallphänomen und das sich ebenfalls hier natürlich anschließende Gebiet der Ultramikroskopie. Erst nachher sollen die allgemeineren optischen Eigenschaften (Absorption, Refraktion usw.) zur Besprechung kommen. Obgleich diese Anordnung des Stoffes in bezug auf begriffssystematische Strenge nicht als die ideale erscheint, trägt sie doch den Hauptfaktor, der sich durch die ganze Optik der Kolloide zieht, der dispersen Beschaffenheit dieser Gebilde, besonders gut Rechnung und verdient vielleicht darum heute den Vorzug vor einer streng deduktiven Darstellung.

Erstes Kapitel

Optische Heterogenität kolloider Systeme

§ 2 Trübungserscheinungen, Allgemeines

1 Einleitung Als die einfachste und direkteste Methode zur Erkennung der Heterogenität eines Gebildes und ebenfalls zur Bestimmung seines Dispersitätsgrades erscheint seine optische z. B. mikroskopische Untersuchung. Denn im allgemeinen werden zwei verschiedene Phasen auch verschiedene optische Eigenschaften besitzen, so daß z. B. bei grob heterogenen Systemen ohne weiteres eine Unterscheidung der Phasen nach ihrer Farbe, ihrem Brechungskoeffizienten usw. und damit in der Regel auch eine Bestimmung ihres Dispersitätsgrades möglich ist. Die Schwierigkeit der Feststellung allgemein der optischen Heterogenität, speziell aber des Dispersitätsgrades auf optischem Wege nimmt zu mit steigendem Werte des letzteren, einerseits, weil die physiologischen Kontraste mit zunehmender Dispersität immer geringfügiger werden, andererseits darum, weil die Leistungsfähigkeit unserer Vergrößerungsapparate eine begrenzte ist. Nach der von H. Helmholtz, Lord Rayleigh und E. Abbe berechneten Leistungsfähigkeit des Mikroskops beträgt der Minimalabstand zweier Punkte, den wir bei den günstigsten optischen Bedingungen auf mikroskopischem Wege erkennen können, ca. eine halbe Wellenlänge des kurzwelligsten, noch sichtbaren violetten Lichts, d. h. ungefähr $0,1 - 0,2 \mu$ ¹⁾, kleinere Objekte können infolge von Beugungs- und Interferenzerscheinungen keine scharfen Bilder mehr ergeben.

Es folgt hieraus, daß die direkte optische Abbildung kolloider Teilchen unmöglich ist, da nach der üblichen Defini-

¹⁾ Siehe hierzu weiter unten Kapitel 3

tion Dispersoide erst dann die Eigentümlichkeiten des kolloiden Zustandes zeigen, wenn der Durchmesser ihrer Phasenteile unterhalb ca. 0.1μ liegt¹⁾

Es ist damit natürlich nicht gesagt, daß der Gebrauch des Mikroskopes nicht auch auf kolloidchemischem Erscheinungsgebiet wichtige Beobachtungen und Schlüsse zuläßt. Dies folgt schon aus der vielfach erwiesenen Tatsache der Kontinuität kolloider und grob disperser Systeme, und in der Tat werden wir weiter unten sehen, daß das Mikroskop über Zustandsänderungen kolloider Systeme, die zu grober dispersen Gebilden führen (Gelatinierung, Koagulation usw.), ganz wesentliche Aufschlüsse erteilen kann. Im allgemeinen muß man indessen auf die direkte optische Abbildung in kolloiden Systemen verzichten und sich zur Feststellung ihrer optischen Heterogenität anderer indirekter Methoden bedienen. Es bieten sich hierfür sowohl makroskopische wie mikroskopische optische Eigentümlichkeiten kolloider Systeme an, die beide theoretisch wie experimentell das tatsächliche Vorhandensein einer physischen Heterogenität auch in kolloiden Lösungen demonstrieren. Das makroskopische Kennzeichen der Heterogenität der in Frage kommenden Gebilde ist ihre Trübung, die Verfahren zur mikroskopischen Feststellung der Heterogenität von Systemen kolloiden Dispersitätsgrades nennt man Ultramikroskopie.

2 Trübung kolloider Systeme Allgemeines

Wie schon von M. Faraday²⁾, H. Picton und S. E. Linder³⁾, G. Bredig⁴⁾, K. Stoeckl und L. Vanino⁵⁾ u. a. festgestellt wurde, erscheinen viele Suspensioide⁶⁾ ebenso wie die groben Suspensionen bei Durchsicht und namentlich bei Aufsicht trüb, besonders wenn das System von Licht größerer Intensität getroffen wird.

¹⁾ Siehe W. Ostwald, *Grundriß der Kolloidchemie*, 3. Aufl. S. 32.

²⁾ M. Faraday, *Philos. Mag.* (4) 14, 401, 512 (1857).

³⁾ H. Picton und S. E. Linder, *Journ. Chem. Soc.* 67, 63 (1895).

⁴⁾ G. Bredig, *Z. f. angew. Chem.* 1898, 951.

⁵⁾ K. Stoeckl und L. Vanino, *Z. f. physik. Chem.* 30, 98 (1899).

⁶⁾ Unter Suspensoiden versteht man disperse Systeme, in denen die disperse (zerteilte) Phase noch die Eigenschaften fester Stoffe beibehalten hat, unter Emulsoiden solche Dispersoide, bei denen die disperse Phase aus flüssigen Tropfen besteht. Weiteres über Systematik und Nomenklatur der Kolloide siehe die Lehrbücher der Kolloidchemie.

Dabei bleibt diese Trübung erhalten oder wird nur unwesentlich geschwächt auch beim Filtrieren des Kolloids durch dichtes Filterpapier. In der Tat hat das Vorhandensein dieser Trübung z. B. in Goldhydrosolen u. a. schon M. Faraday zur Auffassung dieser Systeme als heterogene suspensioide Systeme geführt. Auch Emulsoide verhalten sich im wesentlichen gleichartig, und es läßt sich z. B. kaum eine Erweißlösung herstellen, welche nicht wenigstens in größeren Schichten etwa auf gedruckte Schrift wie ein Schleier wirkt. Desgleichen zeigen auch grobere Emulsionen (z. B. Benzol mit Wasser geschüttelt) sowie die besonders interessanten hochdispersen emulsoiden Systeme der „kritischen Flüssigkeitsgemische“ Trübungserscheinungen, endlich auch Flüssigkeiten im kritischen Verdampfungsgebiete, d. h. disperse Systeme, bei denen entweder die disperse Phase gasförmig und das Dispersionsmittel flüssig, oder aber umgekehrt das Dispersionsmittel gasförmig und die disperse Phase flüssig ist. Auch auf die hierher gehörigen Trübungserscheinungen kristallinischer Flüssigkeiten resp. Flüssigkeitsgemische sei kurz hingewiesen.

Sowohl farblose¹⁾ als auch selektive Absorption (Eigenfärbung) zeigende Dispersoide können Trübung aufweisen. Sind bei an und für sich farblosen Systemen die Trübungen sehr „fein“, so zeigen diese Systeme wiederum unabhängig von der speziellen Beschaffenheit der dispersen Phase ihrerseits Färbungen, und man pflegt dann von einer Opaleszenz der Systeme zu sprechen. Im folgenden soll letzteres Wort ausschließlich für die Färberscheinungen derartigen disperser Systeme reserviert, und für die hier zunächst in Betracht kommende Phänomene das Wort Trübung beibehalten werden. Die Opaleszenzercheinungen werden in diesem Sinne erst in einem späteren Kapitel bei der Erörterung der Färbung von Kolloiden besprochen werden. Da nun das gleichzeitige Auftreten von Färberscheinungen eine nicht unbeträchtliche Komplikation in der Deutung der Trübungsphänomene bedeutet, so sollen bei den folgenden Ausführungen zunächst in erster Linie farblose („weiß“ gefärbte) Dispersoide im Auge behalten werden.

¹⁾ „Farblos“ ist natürlich nur in relativem Sinne zu verstehen, streng genommen zeigen bekanntlich alle Medien „selektive“ Absorption.

3. Nähere Definition der Trübung

An einem Lichtbündel, das durch ein Dispersoid geht, kann man folgende fünf Anteile unterscheiden: 1. Der durch Absorption verschluckte Teil, 2. der durch seitliche Brechung (Refraktion), 3. der durch Spiegelung (Reflexion) nach den verschiedensten Richtungen, 4. der durch Beugung (Diffraction) seitlich abgelenkte und 5. der durch das Dispersoid hindurchgegangene Teil des Lichtes. Die Schwächung des Lichtes durch allgemeine und selektive Absorption wird weiter unten besprochen werden. Für die Erscheinung der optischen Heterogenität oder Trübung kommen nur die drei durch Brechung, Spiegelung und Beugung seitlich abgelenkten Anteile des Lichtes in Betracht. Man kann mit andern Worten dem Begriff der Trübung eine strengere Definition geben insofern, als man die Trübungsstärke definiert als proportional demjenigen Bruchteil (oder dem Prozentsatz) der durch ein Dispersoid geschickten Lichtmenge, welcher durch die disperse Phase seitlich gebrochen, reflektiert und (namentlich bei hochdispersen Systemen) abgelenkt wird. Es ergibt sich aus dieser Definition auch der wichtige Unterschied zwischen Trübungsstärke und „Lichtundurchlässigkeit“ im gewöhnlichen Sinne, letztere besagt nur, wie groß die durch Absorption und seitliche Strahlung verschluckte Lichtmenge ist. Bei gewöhnlicher Versuchsanordnung zur Bestimmung der Lichtschwächung in einem gegebenen System kann der durch Trübung (Brechung, Spiegelung und Beugung) verloren gegangene Anteil im allgemeinen nicht von dem durch Absorption verschluckten unterschieden werden. Wohl aber kann die Trübungsstärke direkt bestimmt werden durch Messung der von einem Dispersoid seitlich ausgestrahlten Lichtmenge. Dieser proportional ist die Trübungsstärke.

4. Messung der Trübungsstärke

Zur zahlenmäßigen Messung der Trübungsstärke können sowohl die Apparate zur Messung der allgemeinen Absorption dienen als auch speziell für den vorliegenden Zweck konstituierte sog. Nephelometer¹⁾,

¹⁾ Z. B. H. von Oettingen, Z. f. physik. Chem. 33, 1 (1900), J. Friedländer, ibid. 38, 385, 413 (1901), C. Benedicks, Koll.-Zeitschr. 7, 294 (1910), Th. W. Richards, Proc. Americ. Ac. 30, 385 (1904), Amer. Chem. Journ. 31, 235 (1904), 35, 510 (1906), R. C.

Strahlungsmesser usw. Meist lassen sich, namentlich für relative Messungen, schon die üblichen „Kolorimeter“, die z. B. zur Bestimmung von „Farbtiefen“ dienen¹⁾, auch zur Messung der Trübungsstärke verwenden, indem man ein Milch- oder Matglas resp. einen ganzen Satz solcher Platten, oder aber eine zeitlich möglichst bestandige Standardlösung zum Vergleich benutzt²⁾. Den durch normale Absorption verschluckten Lichtanteil kann man auf diese Weise allerdings nicht eliminieren, so daß man mit der Bestimmung der Lichtschwächung des durchfallenden Lichtes stets eine aus Absorption und Trübung zusammengesetzte Größe mißt. Immerhin kann bei Dispersoiden ohne ausgesprochene Färbung der absorbierte Teil des Lichtes klein angenommen werden gegenüber dem durch Trübung seitlich ausgestrahlten, so daß namentlich für relative Messungen Durchsichtigkeitsbestimmungen die strengere Feststellung des seitlichen Lichtes ersetzen können. Einzelheiten über diese einfachere Methodik müssen in den oben zitierten Originalabhandlungen eingesehen werden.

Genauere Messungen der Trübungsstärke müssen sich entsprechend obiger Definition der Trübung auf die direkte Bestimmung des seitlich ausgestrahlten Lichtes beziehen. Für diesen Zweck geeignete Apparate sind z. B. von W. Steubing³⁾ und W. H. Keesom⁴⁾ konstruiert worden. W. Steubing benutzte seinen Apparat zur Bestimmung der seitlichen Ausstrahlung von gefärbten Dispersoiden (Goldsoln), W. H. Keesom zur Messung der Trübungsstärke von Dispersoiden ohne ausgesprochene selektive Absorption (kritische Trübungen).

Wells, *ibid.* 35, 100 (1906), E. Schlesinger, *Berlin Wochenschr.* 48, Heft 42 (1911) usw.

¹⁾ Z. B. das Wilh. Ostwald-Donnansche Kolorimeter, siehe Handb. d. physik.-chem. Messungen, 3. Aufl. (Leipzig 1910), 358.

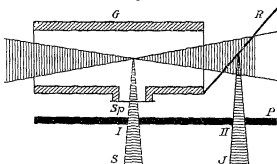
²⁾ Besonders empfehlenswert ist als Vergleichslösung waßrige Milch, da Milch nach den Messungen von N. Manz (Diss., Marburg 1885) bemerkenswert gleichmäßige Absorption aller Wellenlängen zeigt. Milch ist z. B. von F. B. Young (*Phil. Mag.* (6) 20, 793, 1910) als Vergleichsflüssigkeit zur Messung der Trübungsstärke von Äther im kritischen Gebiet benutzt worden.

³⁾ W. Steubing, U. d. optischen Eigenschaften koll. Goldlösungen. Diss., Greifswald 1908, *Ann. d. Physik* 26 (1909).

⁴⁾ W. H. Keesom, *Ann. d. Physik* 35, 591 (1911), *Comm. phys. Lab. Leiden* Nr. 104 (1910).

Das Prinzip des von W. Steubing verwandten Apparates wird durch beistehende Figur 1 schematisch veranschaulicht. G ist ein zylindrisches Glasgefäß, welches das zu untersuchende Dispersoid enthält und das beiderseits mit Fenstern aus Deckglaschen versehen ist. In dies Gefäß wird nun ein Lichtkegel hineingeschickt, so daß seine engste und hellste Stelle gerade vor dem seitlichen Spalt (Sp) zu liegen kommt. Es wird auf diese Weise das von einem berechenbaren Volum des Dispersoids seitlich ausgestrahlte Licht (S) durch die Photometeröffnung I geleitet. Dieses Licht wird nun in bezug auf seine Intensität verglichen mit einem Teil des normalen, zur Beleuchtung die-

Fig. 1



Schema eines Trübungsmessers nach W. Steubing

enden Lichtes (J), das außerhalb des Gefäßes durch ein im Winkel von 45° angekittetes Deckglaschen zum Teil nach der zweiten Photometeröffnung II reflektiert wird. Weitere Einzelheiten siehe die zitierte Arbeit von W. Steubing.

5. Brechungs- und Spiegelungsstrahlung

Die Rolle der zwei erstgenannten Hauptfaktoren der Trübung Brechung und Spiegelung (Reflexion) beim Zustandekommen der Erscheinung ist die folgende:

a) Brechung. Betrachten wir ein Dispersoid in der Durchsicht, so werden die auf der Lichtseite eintretenden Strahlen sowohl durch das Dispersionsmittel als durch die disperse Phase in ihrer Richtung abgelenkt, gebrochen. Ziehen wir nun die optischen Erscheinungen an der dispersen Phase in Betracht, so ergibt sich, daß ein Teil der sie treffenden Lichtstrahlen durch Brechung seitlich abgelenkt werden wird.

Denn nur für den Fall, daß die Teilchen der dispersen Phase von parallelen Flächen begrenzt waren, und daß weiterhin die Teilchen keine oder nur gewisse, streng geordnete Bewegungen ausführten, würde der Ausfallswinkel gleich dem Einfallswinkel, die Richtung der ein- und austretenden Lichtstrahlen also identisch sein. Da nun im allgemeinen die Teilchen nicht Polyeder mit parallelen Flächenpaaren, in vielen Fällen sogar Gebilde von Kugelgestalt sein werden, und da weiterhin die Brownsche Bewegung (einschließlich ihrer Rotationskomponente) eine außerordentlich unregelmäßige Lageveränderung darstellt, so folgt, daß ein merklicher Anteil des eintretenden Lichtes durch Brechung zu seitlicher Ausstrahlung kommen wird.

Betrachten wir zunächst ein einzelnes Teilchen, so nimmt der Betrag dieser Brechungstrübung zu mit der Größe der (positiven oder negativen) Differenz der Brechungsindices. Es sind dabei zwei Fälle zu unterscheiden. Im ersten ist der Brechungsindex ($n = \frac{\sin \sigma}{\sin \beta}$, wobei σ der Einfallswinkel und β der Brechungswinkel ist) der dispersen Phase größer als der des Dispersionsmittels, die Differenz $n_d - n_m$ also positiv. Dies ist der häufigere Fall z. B. bei nichtmetallischen Suspensoiden. Im zweiten Falle hat umgekehrt das Dispersionsmittel einen größeren Brechungsindex — die Differenz $n_d - n_m$ ist negativ. Dies ist der Fall etwa bei Dispersoiden von der Zusammensetzung $Fl + G$, also bei Schaumen. Gleichsinnig (aber nicht etwa direkt proportional) mit dem positiven oder negativen Wert dieser Brechungsdifferenz wächst auch der Betrag des in einem Dispersoid seitlich gebrochenen Lichtes. Denn in beiden Fällen, sowohl bei positiver wie bei negativer Brechungsdifferenz, wird der Brechungswinkel um so kleiner, die Ablenkung des gebrochenen Strahles von der ursprünglichen Einfallrichtung aber um so größer, je größer der absolute Wert der Differenz ist¹⁾.

Nicht unbetrachtliche Komplikationen dieser zunächst einfachen Verhältnisse treten ein bei Betrachtung einer Schar von hintereinander in variierenden Abständen und Winkeln befindlichen, dazu noch mit Eigenbewegung begabten Teilchen,

¹⁾ Näheres siehe die Lehrbücher der Optik

wie wir sie in vielen Dispersoiden vor uns haben Selbst bei Annahme von Kugelgestalt der Teilchen ist eine Berechnung des mit den genannten Faktoren variierenden seitlichen Lichtanteiles so schwierig, daß von einem Versuch, sie hier auszuführen, abgesehen werden muß¹⁾ Dasselbe gilt für den Versuch geometrischer Konstruktionen Allgemein läßt sich anscheinend nur sagen, daß zunächst die Brechung des Lichtes in der ersten, vom Licht getroffenen Teilchenschicht anders verlaufen wird als in den darauffolgenden Schichten²⁾, daß weiterhin die Richtung der Lichtstrahlen, welche nach Durchgang der ersten Teilchenschichten die folgenden Schichten treffen, so mannigfaltig sein wird, daß die späteren Schichten praktisch von diffusem Licht getroffen, d h allseitig erleuchtet werden, und daß schließlich auch in einem Dispersoid die Stärke der seitlichen Brechung und damit die Intensität der Strahlung zunehmen muß mit wachsender Brechungsdifferenz, weil auch bei wiederholter Brechung die Austrittswinkel, allerdings periodisch, um so größer werden, je größer der Brechungsunterschied ist — Eine genauere optische Theorie der elementaren Brechungserscheinungen in Dispersoiden unter Berücksichtigung von Dispersitätsgrad, Konzentration, Gestalt, positiver und negativer Brechungsdifferenz wäre ebenso interessant wie nutzbringend für die phänomenologische Analyse der Trübungserscheinungen — Über den Anteil der totalen Reflexion an der Trübung siehe weiter unten

Ein besonders interessanter Spezialfall ist der, bei dem ein und dieselbe disperse Phase in Dispersionsmitteln verschiedener Art und entsprechend verschiedenem Brechungsvermögen verteilt ist Beispiele hierfür sind Glaspulver, Eiweiß usw in Wasser, Azeton, Gemischen derselben usw, ferner auch Metallhydro- und -organosole

Nach einem von G Kirchhoff und R Clausius³⁾ abge-

¹⁾ Die Schwierigkeit einer rechnerischen Behandlung dieser Frage wird selbst von einem H A Lorentz, *Lehrb d Physik* (Leipzig 1907) II, S 95 hervorgehoben

²⁾ Möglicherweise ist diese Tatsache mit heranzuziehen für die Erklärung der oft ausgezeichneten optischen Eigenschaften der Grenzflächen von Gesamtdispersoiden gegen Luft — „Oberflächenschimmer“ usw

³⁾ G Kirchhoff (1860), siehe Ostwalds *Klassik d ex Wiss*

leitenen Satz ändert sich nun die Ausstrahlung eines selbstleuchtenden oder auch sekundär, infolge allseitiger Strahlung leuchtenden Körpers stark mit dem Brechungsvermögen des Mediums, und zwar nimmt die Strahlung zu proportional dem Quadrate des Brechungsindex des Mediums. So gibt z. B. eine polierte Porzellan- oder Glasplatte in Öl oder einem anderen dichteren optischen Medium, z. B. in einem angekitteten Kronglasblock hinein, nach E. Abbe einen viel größeren Teil des einfallenden Lichtes durch seitliche Strahlung ab als in Luft, ganz analog wie übrigens auch die Schallwellungen bekanntlich in einem dichteren Medium vollständiger fortgepflanzt werden resp. deutlicher zu hören sind (E. Abbe). Eine nähere experimentelle Prüfung dieses Satzes von Kirchhoff-Clausius an dispersen Systemen wäre nicht nur von wissenschaftlichem, sondern auch von technischem Interesse¹⁾.

Es konnte den Anschein haben, als wenn dieses Gesetz von G. Kirchhoff-R. Clausius im Gegensatz stand zu der vorher aufgestellten Regel, gemäß der die Stärke des seitlich gebrochenen Lichtes von der Differenz der Brechungsindizes, nicht von ihrem absoluten Wert abhängt. In der Tat zeigt ja auch die Erfahrung, daß Wasserdampf ebenfalls weiß aussehen kann wie ein hochdisperser Wasserschaum (z. B. Seifenschaum), obgleich im erstern Falle das Dispersionsmittel einen sehr viel kleineren Brechungsindex hat als im letzteren. Es handelt sich indessen nicht um einen Gegensatz beider Regeln, sondern das Kirchhoff-Clausius'sche Gesetz lagert sich über die elementarere Bedingung des Brechungsunterschiedes des für das Auftreten der Trübung. Ganz analog sind z. B. die Sink- und Steiggeschwindigkeiten eines kleinen Wassertropfens in Luft und eines gleichgroßen Luftbläschens in Wasser auch bei Berücksichtigung der verschiedenen Viskosität nicht identisch, sondern größer im ersten Falle, da

100, R. Clausius, Poggendorfs Ann. d. Physik 121, 1 (1864), vgl. insbesondere auch E. Abbe, Ges. Abh. Jena 1904, 1, 351 ff.

¹⁾ Es folgt nämlich u. a. aus dieser Regel, daß die Deckkraft weißer Farbstoffe direkt abhängig ist von dem Brechungsindex des angewandten Anrührmittels, und daß ein und derselbe Farbstoff sehr verschiedene Deckkraft zeigen muß entsprechend dem Brechungsindex des Bindemittels usw.

das, wenn auch minimale Zusatzglied der Änderung der Schweißbeschleunigung mit der Entfernung vom Erdmittelpunkt im ersteren Falle additiv, im zweiten subtraktiv hinzukommt. Entsprechend ist zu erwarten, daß bei gleichem Brechungsunterschied die Trübungsstärke größer ist in dem Fall, daß das Dispersionsmittel das optisch dichtere Medium darstellt, Konstanz aller übrigen Bedingungen vorausgesetzt.

Weiterhin wird der Betrag des durch Brechung seitlich ausgestrahlten Lichtes zunehmen mit steigendem Dispersitätsgrad eines gegebenen Volums oder Gewichtes an disperser Phase, wenn wir von grobdispersen Systemen ausgehen. Denn mit der Häufigkeit der Brechung (mit der Größe der optischen Brechungsfläche) wächst natürlich auch der Anteil des hierbei seitlich abgelenkten Lichtes (über das Verhalten hochdisperser Systeme siehe weiter unten). Desgleichen ist zu vermuten, daß kristallinische Teilchen infolge ihrer größeren spezifischen Oberfläche stärkere Brechungstrübung erzeugen werden, als gleich voluminöse Teilchen von abgerundeter \angle B von Kugelgestalt¹⁾. Schließlich muß die Brechungstrübung aus analogen Gründen zunächst zunehmen mit steigender Konzentration an disperser Phase.

Die Qualität des seitlich gebrochenen Lichtes ist nur bei monochromatischer Bestrahlung identisch mit dem durchfallenden Lichte. Im allgemeinen, speziell bei Belichtung mit gemischtem Licht, wird bekanntlich²⁾ entsprechend der geometrischen Form und dem optischen Dispersionsvermögen (Farbenzerstreuungsvermögen) der dispersen Phase eine chromatische Zerlegung des Lichtes eintreten, so daß insbesondere auch das seitlich ausgestrahlte Licht anders gefärbt sein wird als das durchgehende. Ja es ist sogar möglich, durch geeignete Wahl der Brechungsindices von disperser Phase und Dispersionsmittel stark gefärbte disperse Systeme aus Kom-

¹⁾ Die Suspension irgendeines kristallinischen Pulvers von niedrigem Schmelzpunkte sollte bei niedriger Temperatur stark getrübt sein als bei einer über dem Schmelzpunkt liegenden Temperatur, wobei allerdings die Variationen der Brechungsindices beim Schmelzen in Betracht gezogen werden müssen.

²⁾ Als das hier wichtigste Gesetz sei angeführt, daß jede Wellenlänge des gemischten Lichtes einen eigenen Brechungsindex besitzt, der von dem der andern Wellenlängen verschieden ist.

ponenten herzustellen, die an und für sich keine ausgesprochene selektive Absorption besitzen (C Christiansen, z B NaCl-Pulver und Benzol-Schwefelkohlenstoff). Indessen wird auf diese Farberscheinungen erst später (Kap 8) eingegangen werden. Durch die Mischung vieler kleiner Spektren, wie sie z B von kristallinischen dispersen Teilchen entworfen werden können, ferner durch die Variationen dieser Spektren infolge der Brownschen Bewegung der Teilchen können z B die bekannten grauen Farbtöne mancher Trübungen entstehen.

Über die Polarisierung des in Dispersoiden seitlich gebrochenen Lichtes siehe Kap 4.

b) Spiegelung (Reflexion). Trifft ein Lichtbündel ein brechendes Medium, so wird bekanntlich stets ein Anteil derselben gespiegelt (reflektiert). Der Reflexionswinkel γ ist dabei bekanntlich gleich dem Einfallswinkel des Lichtbündels, weiterhin aber mit dem Brechungswinkel β derart verknüpft, daß $\sin \gamma = n \sin \beta$ ist, wobei n der Brechungsindex der betreffenden Substanzen ist. Je größer der Brechungsindex, um so größer ist daher auch der Reflexionswinkel, um so stärker mithin die seitliche Ablenkung durch Spiegelung. Ferner nimmt natürlich der Betrag des reflektierten Lichtes stark zu mit der Größe des Einfallswinkels. So verhalten sich z B die von Wasser reflektierten Lichtmengen bei den Einfallswinkeln 0 und 89.5° wie $1:40^1$. In dispersen kristallinischen Systemen wird für eine solche Variation die Lage der Kristallflächen in Frage kommen. Bei stark asymmetrischen z B länglichen Kristallen kann infolge Brownscher Bewegung eine schnelle Winkeleränderung der reflektierenden Oberfläche, eine entsprechende Variation der reflektierten Lichtmenge und infolgedessen ein „Funkeln“ der dispersen Teilchen zustande kommen (siehe hierzu Kapitel 3, Ultramikroskopie).

Als besondere Art der Spiegelung kommt zu dieser „normalen“ Reflexion die totale Reflexion hinzu. Letztere tritt bekanntlich dann ein, wenn beim Durchtritt eines Lichtstrahles aus einem stärker brechendem Medium in ein optisch weniger dichtes der Brechungswinkel infolge genügend schiefer Einfallsrichtung die Oberfläche des Mediums streift und dann „herausfällt“. Das Licht gelangt bei dieser Ein-

¹⁾ Siehe z B R. Clausius, Pogg. Ann. 72, 296 (1847).

fallsrichtung gar nicht mehr in das Innere des Mediums, sondern wird vorher vollständig von dem Medium weggebrochen, d. h. reflektiert. Der größte Wert des Brechungswinkels, bei dem noch eine Brechung innerhalb des dichteren Mediums stattfinden kann, heißt der Grenzwinkel (δ) und ist mit dem Brechungsindex desselben verknüpft durch die Beziehung

$\sin \delta = \frac{1}{n}$. Der Grenzwinkel ist also um so kleiner, je größer

n resp. je größer der absolute Wert der Brechungsdifferenz ist. Bei einem großen Werte des Brechungsunterschiedes braucht infolgedessen auch der Einfallswinkel des Lichtes (oder die Neigung der brechenden Oberfläche) nur relativ klein zu sein, um schon totale Reflexion herbeizuführen. Es werden also schon relativ wenig geneigte Strahlen bei großer Brechungsdifferenz zur totalen Reflexion gelangen, das Gebiet der Einfallswinkel, bei dem totale Reflexion eintritt, ist größer als bei kleiner Brechungsdifferenz.

Von einiger Wichtigkeit sind nun die Verschiedenheiten in der Rolle normaler und totaler Reflexion, je nachdem, ob die disperse Phase einen höheren oder einen kleineren Brechungsindex als das Dispersionsmittel besitzt. Zunächst ist zu beachten, daß innerhalb eines jeden (durchsichtig gedachten) Teilchens eine normale Spiegelung eintritt, gleichgültig, ob das Teilchen optisch dichter ist als das Dispersionsmittel oder umgekehrt. Neben der ersten Reflexion beim Auftreffen des Lichtes auf das Teilchen erleidet auch der das Teilchen durchdringende (gebrochene) Strahl vor seinem Austritt an der „innern Oberfläche“ des Teilchens, d. h. an das Teilchen hinein eine Spiegelung. Auch dieser innerhalb des Teilchens gespiegelte Strahl wird zu einem Teile bei seinem Austritt wieder zurückgespiegelt usw. Diese Erwägung gilt offenbar sowohl bei positiver wie bei negativer Brechungsdifferenz. Dagegen besteht im Verhalten der totalen Reflexion in beiderlei Fällen ein wichtiger Unterschied. Ist die disperse Phase optisch dichter als das Dispersionsmittel, so kann, entsprechend der Definition, gemäß der totale Reflexion nur beim Austritt des Lichtes aus einem optisch dichteren in ein weniger dichtes stattfinden kann, nur innerhalb des Teilchens totale Reflexion entstehen. Die zur totalen Reflexion kommenden Strahlen können mit anderen Worten nur in das Teil-

chen hinein, nicht in das Dispersionsmittel hinaus reflektiert werden. Umgekehrt kann bei einem optisch dichteren Dispersionsmittel die totale Reflexion nur außerhalb der Teilchen stattfinden, d. h. die zur totalen Reflexion kommenden Strahlen werden gar nicht in das Teilchen hinein gelangen, sondern vorher seitlich in das Dispersionsmittel hinein abgelenkt werden. Dieser Unterschied erscheint von Wichtigkeit, da man im letzteren Falle (bei negativer Brechungsdifferenz $n_d - n_m$) eine intensivere seitliche Strahlung erwarten kann als im ersten. Denn durch die „innere“ totale Reflexion, die sich in einem Teilchen wiederholen kann, wird das endgültig durch Brechung seitlich austretende Licht infolge des langen Absorptionsweges innerhalb der Teilchen stärker geschwächt werden als das Licht, das durch „äußere“ totale Reflexion sofort ins Dispersionsmittel gelangt. Glas mit Luftblasen sollte z. B. eine stärkere allgemeine Lichtschwächung, umgekehrt aber eine geringere seitliche Strahlung abgeben als ein sonst ganz gleichartiges System von Glaskugeln in Luft. (Über das besonders interessante Verhalten von Metalldispersionen siehe weiter unten.)

Die Übertragung dieser zunächst mehr für ein einzelnes Teilchen resp. eine einzelne Teilchenschicht angestellten Überlegungen auf ein dreidimensionales Dispersoid bietet wegen der Mannigfaltigkeit der möglichen Verhältnisse analoge Schwierigkeiten wie bei der Brechungstrübung (siehe S. 10). Indessen gelten alle oben gegebenen Hinweise in entsprechender Form auch für die Reflexionstrübung, da letztere ja durch den quantitativen Zusammenhang zwischen Reflexions- und Brechungswinkel in engster Beziehung zu der Brechungstrübung gesetzt wird. Auch hier wird die erste vom Lichte getroffene Teilchenschicht sich anders verhalten als die folgenden Schichten usw. —

Im speziellen ist nun der Betrag der Spiegelungs- oder Reflexionstrübung ebenfalls abhängig vom Dispersitätsgrade, und nimmt zunächst zu mit dem Betrage des letzteren resp. mit der Größe der spezifischen optischen Oberfläche¹⁾. Dies

¹⁾ Eine optische Oberfläche nennt man die in zwei Dimensionen des Raumes stehende Diskontinuität z. B. des Brechungskoeffizienten nach einer dritten Dimension hin. Die „spezifische“ optische Ober-

gilt insbesondere auch bei Berücksichtigung der Formen der dispersen Teilchen, so daß man $\propto B$ bei kristallinen Teilchen eine größere Reflexionstrübung als bei kugeligem Teilchen vom gleichen Volum erwarten kann. Auch höhere Konzentration der dispersen Phase hat in leicht ersichtlicher Weise zunächst einen steigenden Einfluß auf den Betrag der Spiegelungstrübung.

Ebenso wie das gebrochene Licht kann auch das reflektierte Licht eine chromatische Zerlegung erleiden. Denn streng genommen hat ja jede Wellenlänge des Lichtes nicht nur ihren eigenen Brechungsindex, sondern ebenfalls ihren eigenen Reflexionsindex, wie aus dem bekannten engen Zusammenhang zwischen Refraktion und Reflexion hervorgeht. Handelt es sich um Dispersoide, in denen der Unterschied der Brechungsindices groß ist, wie das die Regel $\propto B$ bei wäßrigen Suspensoiden zu sein pflegt, so wird die chromatische Zerlegung überdeckt durch die Menge des infolge totaler Reflexion ausgestrahlten unzerlegten Lichtes. Bei kleinerer Differenz der Brechungskoeffizienten ist sie dagegen sehr merklich, wie die oben (S. 13) zitierten und weiter unten in Kap. 8 noch näher zu besprechenden Versuche von C. Christiansen zeigen. Bestrahlt man also bei nicht zu kleiner Brechungs-differenz mit gemischtem Licht, so wird ebensolches vorwiegend wieder seitlich gespiegelt, und es entsteht die bekannte „weiße“ Trübung, falls die durch selektive Brechung und Spiegelung verursachte Farbenzerstreuung vernachlässigt werden

flache ist in diesem Sinne der Quotient aus optischer Oberfläche und Volum, Masse oder physischer Oberfläche. Ein „Loch“ $\propto B$ in einem Stanniolpapier kann optisch als ein disperses Teilchen betrachtet werden. Ein vielfach durchlochtetes Stanniolpapier erscheint optisch als ein Dispersoid, in dem das Stanniol das Dispersionsmittel, die „Locher“ die disperse Phase darstellen. Es ist reziprok einer Schicht $\propto B$ elektrisch auf einer Glasplatte zerstaubter Stanniolteilchen, in der umgekehrt die Luft das Dispersionsmittel (die zusammenhängende Phase) und das Metall die disperse Phase bildet. Von den normalen Dispersoiden unterscheiden sich solche Schichten oder Blätter usw. nur dadurch, daß eine Dimension des Gesamtsystems ebenfalls sehr kleine Werte hat, bei „Fäden“, evtl. auch „Linien“ oder „Strichen“ sind zwei Dimensionen von der Größenordnung der dispersen Phase usw. (Näheres hierüber findet sich in der vom Verf. angekündigten Schrift: Die experimentelle Atomistik usw.)

kann. In der Tat sind, wie schon E. Brücke¹⁾ hervorgehoben hat, unsere weißen Farbstoffe nichts anderes als disperse Systeme von Phasen mit möglichst großem Unterschied der Brechungskoeffizienten, in denen an zahlreichen kleinen Oberflächen die Spiegelung des gemischten Lichtes ohne chromatische Zerlegung nach allen Seiten hin stattfindet. Die Tatsache, daß z. B. gefärbtes Glas zu Pulver zerrieben ebenfalls eine weiße Färbung annehmen kann, zeigt, wie groß unter Umständen der Betrag des reflektierten Lichtes werden kann, verglichen mit dem hindurchgehenden farbigen Licht. Noch deutlicher wird dieselbe Erscheinung demonstriert durch den weißen Ritz, den ein Diamant auch auf schwarzem Glase macht. — Bei Systemen mit gefärbter disperser Phase und farblosem Dispersionsmittel ist das seitlich gespiegelte Licht ein Gemisch aus dem unzerlegten von der äußeren Oberfläche und dem farbigen an den Innenflächen der (durchsichtig gedachten) Teilchen reflektierten Lichtes. (Siehe hierzu Kap. 8, Farben trüber Medien.)

Über die Polarisation des in Dispersoiden reflektierten Lichtes siehe Kap. 4.

Eine sehr interessante Frage ist schließlich die, ob für das Zustandekommen einer maximalen Brechungs- und Spiegelungstrübung die gleichförmige Zerteilung eines gegebenen Volums oder aber eine Mischung verschiedener Teilchengrößen von größerem Vorteil ist. Eine nähere, z. B. stereometrische Betrachtung weist darauf hin, daß (wenigstens bei höheren Konzentrationen) eine polydisperse Zerteilung eines gegebenen Volums, d. h. eine Mischung verschiedener Teilchengrößen günstigere Bedingungen für die Intensität der Trübung ergibt als eine gleichkörnige Zerteilung. Diese Frage ist u. a. von fundamentaler Bedeutung für das wichtige technische Problem der Deckkraft von Farbstoffen, und verdient daher ein eingehendes theoretisches und experimentelles Studium. Vermutlich wird sich u. a. ergeben, daß einmal das Vorhandensein zahlreicher Teilchengrößen, vor allen Dingen aber bestimmte Mischungsverhältnisse verschiedener Teilchengrößen maximale Trübungseffekte d. h. auch maximale Deckkraft ergeben.

¹⁾ E. Brücke, Physiologie der Farben (Leipzig 1866), 101.
Ostwald, Licht und Farbe in Kolloiden

**6. Brechungs- und Spiegelungs-
trübung bei extremen
Dispersitätsgraden
und Konzentrationen
Beugungstrübung**

Es ist von einigem Interesse, daß die im vorangehenden Abschnitt gefolgte Zunahme der Brechungs- und Spiegelungstrübung mit steigendem Dispersitätsgrad und zunehmender Konzentration nur innerhalb gewisser Grenzen theoretisch wie auch experimentell zu Recht besteht

Eine extreme Steigerung zunächst des Dispersitätsgrades wurde gemäß der im vorliegenden Buch grundsätzlich vertretenen Anschauung in völlig kontinuierlicher Weise zu Molekulardispersoiden führen. In der Tat pflegen wir aber bei letzteren keine Trübungsphänomene wahrzunehmen, wiewohl auch diese Feststellung gewisser Einschränkungen bedarf (siehe weiter unten „Tyndallphänomen“). Nach Schätzungen von Lobry de Bruyn¹⁾ sind noch Teilchen imstande, Trübungserscheinungen hervorzurufen, die fünfzig- bis hundertmal kleiner sind als die mittlere Wellenlänge des Lichtes, mit andern Worten Teilchen von ca. $4-8 \mu$. Das ist aber gerade die Größenordnung der höchst dispersen Phasen, die man noch in das kolloide Gebiet einzubeziehen pflegt. Auf Grund molekular-kinetischer Überlegungen kommt M. von Smoluchowski²⁾ zu dem Schlusse, daß disperse Phasen erst bei einem Molekulargewicht von ca. 10000 Trübungserscheinungen geben können. Dies Ergebnis stimmt insofern gut mit der Erfahrung überein, als „Molekulargewichte“ von der angegebenen Größe charakteristisch sind gerade für die hochdispersen Kolloide. Suchen wir andere als molekular-kinetische Gründe für das Auftreten eines Maximum der Trübungsstärke bei mittleren Dispersitätswerten, so lassen sich folgende, bisher noch nicht beachtete Gesichtspunkte hier heranziehen.

Überlegt man, wie sich Brechung und Spiegelung bei Teilchen verhalten werden, die so klein sind, daß sie das Dimensionsgebiet der Lichtwellenlängen schon erreichen, so ergibt sich, daß die genannten beiden Trübungsfaktoren hier nicht mehr ihre normalen Wirkungen ausüben können. Bei Teilchen von diesem Durchmesser oder gar noch ge-

¹⁾ Lobry de Bruyn, Rec. trav. chim. Pays-Bas 19, 236, 251 (1900)

²⁾ M. von Smoluchowski, Ann. d. Physik 25, 205 (1908)

ringern verlieren die normalen Brechungs- und Reflexionsgesetze ihre Anwendbarkeit (Lord Rayleigh)¹⁾ Wohl aber treten bei diesen Dimensionen die Erscheinungen in besonders ausgeprägtem Maße auf, die man als Beugung (Diffraktion, Zerstreuung usw.) bezeichnet. Treffen Lichtstrahlen z. B. auf sehr enge Öffnungen, allgemeiner gesagt auf Gebilde von großer spezifischer optischer Oberfläche²⁾, so erleiden die Wellen des Lichtes eine Art „Brandung“, sie weichen ab von ihrer geradlinigen Fortpflanzungsweise und werden seitlich ausgebreitet oder abgelenkt, um so stärker seitlich, je kleiner die betreffende spezifische Oberfläche ist, falls wir von Dimensionen ausgehen, die größer als die Lichtwellenlängen sind. Im extremen Fall tritt dann die Erscheinung auf, daß ein derartiges optisches Teilchen nach allen Seiten hin Lichtwellen abgibt, so daß es den Charakter eines selbstleuchtenden Körpers annimmt. Man spricht in diesen Fällen auch von einer „Diffusion des Lichtes“ (diffused scattering of light), von einer diffusen „Strahlung“ usw., und unterscheidet hiermit diese Erscheinungen von den nicht allseitig sich mit gleicher Intensität in den Raum erstreckenden, gewöhnlichen Beugungserscheinungen, deren extreme Fälle sie darstellen. Werden die Teilchen erheblich kleiner als die Lichtwellenlänge, handelt es sich also um kolloide und noch kleinere Dimensionen, so nimmt die Intensität dieser Beugung natürlich wieder ab, da die Störung der Lichtwellen (innerhalb ihres Dimensionsgebietes) um so größer sein wird, je größer die ablenkenden Teilchen werden. Nach Berechnungen von Lord Rayleigh nimmt die Helligkeit solcher infolge von Beugung selbstleuchtender Teilchen bei Konstanz der Beleuchtungsquelle ab mit der sechsten Potenz des Durchmessers. Wenn also etwa ein Teilchen von dem Durchmesser 10 μ Licht von der Intensität 1 durch Beugung ausstrahlt, so würde ein nur zehnmal kleineres Teilchen (1 μ) ein Licht aussenden, das nur ein Millionstel beträgt von dem des ersteren. Die Intensität des durch Beugung seitlich

¹⁾ Siehe J. W. Strutt (Lord Rayleigh), Phil. Mag. 41, 107 (1871).

²⁾ Wegen weiterer Einzelheiten der Beugungsphänomene muß auf die Lehrbücher verwiesen werden.

ausgestrahlten Lichtes wird in einem Dispersoid also zunächst zunehmen mit Vermehrung des Dispersitätsgrades, im Gebiete der Lichtwellenlängen dagegen wieder abnehmen bei weiterer Dispersitätserhöhung¹⁾

Es ist nun wichtig, darauf hinzuweisen, daß diese Beugungsphänomene, welche also bei hoher dispersen Systemen die Rolle der Brechung und Spiegelung beim Zustandekommen der Trübung übernehmen, gerade bei kolloiden Systemen von größter Bedeutung sind. Denn das Dispersitätsgebiet der Kolloide läßt sich in der Tat charakterisieren als das Gebiet der Teilchengrößen, welches mit den Dimensionen der Lichtwellen beginnt. Nach der üblichen, oben gegebenen Definition beginnt das kolloide Gebiet ungefähr bei Teilchengrößen von 0.1μ , die mittlere halbe Wellenlänge des violetten Lichtes beträgt aber ca. 0.2μ .

Das Auftreten dieser Beugungstrübung vermag nun offenbar auch das Vorhandensein eines Trübungsmaximums zu erklären, wie wir ein solches auf Grund allgemeiner Erfahrung oben bei mittleren Dispersitätsgraden annehmen mußten. Die analytische Natur eines Maximums besagt, daß mindestens zwei im entgegengesetzten Sinne wirkende Faktoren für die betreffende Abhängigkeit verantwortlich sind. Im vorliegenden Falle, für die Funktion Trübungsstärke — Dispersitätsgrad, sind es einerseits die Brechungs- und Reflexionserscheinungen, andererseits die Beugungsphänomene, welche in entgegengesetztem Sinne vom Dispersitätsgrad abhängig sind. Gleichzeitig folgt aber aus dieser entgegengesetzten Abhängigkeit vom Dispersitätsgrade die Existenz eines Trübungsmaximums gerade in dem Gebiete, in welchem die Beugungserscheinungen wegen der relativen Größe der Teilchen am intensivsten, und die Reflexions- und Refraktionserscheinungen wegen der verhältnismäßigen Kleinheit der Teilchen am stärksten sind. — Über eventuelle experimentelle Belege für diese Schlußfolgerung siehe weiter unten.

Es erscheint auf Grund dieser Erörterungen zweckmäßig, zwischen diesen, zwei Gebieten des Dispersitätsgrades zugeord-

¹⁾ Genauer wird hierauf noch weiter unten bei Besprechung der strengeren Theorien der Trübung eingegangen werden (siehe S. 79 u. f.)

neten optischen Erscheinungen insofern zu unterscheiden, als man die Trübungen gröberen Dispersitätsgebiets als Brechungs- oder Spiegelungstrübungen, die des höheren Gebietes als Beugungstrübungen bezeichnet. Typische Kolloide sollten daher wesentlich nur Beugungstrübungen aufweisen, da bei ihnen der Teilchendurchmesser bereits im Gebiet der Lichtwellenlängen liegt. Andererseits ist auch eine Erörterung der Brechungs- und Spiegelungstrübungen unbedingt nötig, da nicht nur viele Übergangssysteme zwischen typisch kolloiden und grober dispersen Systemen bekannt sind, sondern weil Kolloide selbst bei Zustandsänderungen, z. B. bei der Koagulation, Stadien von geringerer Dispersität und dementsprechend Zustände mit Brechungs- und Spiegelungstrübung durchlaufen. Andererseits ist natürlich auch der Übergang zwischen diesen zwei Arten der Trübung kein absolut scharfer, da auch grobere Teilchen Licht abbeugen, wiewohl in relativ geringerem Maße verglichen mit dem von ihnen gebrochenen und reflektierten Lichte, und umgekehrt.

In ganz ähnlicher Weise läßt sich auch von vornherein ein Maximum der Trübungsstärke bei gewissen Konzentrationen resp. eine Abnahme der Trübungsstärke bei ganz extrem hohen Konzentrationen voraussehen. Stellt man sich nämlich eine so dichte Lagerung der dispersen Phase vor, daß die vom Dispersionsmittel ausgefüllten Zwischenräume ihrerseits Lichtwellendimensionen erreichen, so muß die Intensität des an diesen Spalten abgelenkten Lichtes abnehmen, falls diese Zwischenräume noch kleiner werden und z. B. die Moleküldimensionen erreichen, ganz analog der Abnahme des Beugungslichtes bei abnehmenden Dimensionen kolloiddisperser Phasen. Auch für diese theoretische Schlußfolgerung scheinen experimentelle Belege vorhanden zu sein (siehe weiter unten).

Die experimentelle Trennung und Einzelbestimmung der Wirkungsgröße dieser drei Hauptfaktoren Brechung, Spiegelung und Beugung erscheint als ein ziemlich verwickeltes Problem, das in eingehenderer Weise bisher noch nicht in Angriff genommen worden ist. Über die Variation des Polarisationszustandes des von verschiedenen großen Teilchen ausgesandten Lichtes siehe Kap. 4.

§ 3. Spezielles über Trübungserscheinungen nichtmetallischer Dispersoide.

1 Experimentelles über Trübung kolloider (nichtmetallischer) Systeme Zeitliche Variationen der Trübungsstärke

Die erste Erfahrung, die eine experimentelle Beschätzung mit der Trübung kolloider Systeme

zeigt, ist die Erkenntnis der großen spontanen oder zeitlichen Variabilität derselben. Man beobachtet sowohl Zunahmen wie Abnahmen der Trübung, häufiger die ersteren als die letzteren Variationen. Dies rührt daher, daß die häufigsten spontanen Veränderungen in Kolloiden Koagulationsvorgänge sind, d. h. Teilchenvergrößerungen. Da nämlich innerhalb des kolloiden Gebietes und innerhalb des der feineren Dispersionen die Trübungsstärke noch zunimmt mit wachsender Teilchengröße (etwa bis zu einem Durchmesser der Teilchen von $0,7\mu$, entsprechend der Wellenlänge des roten Lichtes), so sind diese Koagulationsvorgänge in der Regel von Verstärkungen der Trübung begleitet. Eine solche spontane Trübungszunahme zeigen z. B. sehr feine Kolophoniumsuspensionen, wie nachstehende Versuchsreihen von J. Friedländer (l. c.) dartun¹⁾

Tab. 1

Zunahme der Trübungsstärke von Kolophoniumsuspensionen mit der Zeit (nach J. Friedländer)

| Versuch I | | Versuch II | |
|------------------|----------------|-----------------|----------------|
| Alter | Trübungsstärke | Alter | Trübungsstärke |
| 7 Minuten | 0 0128 | 10 Minuten | 0 0123 |
| 9 " | 0 0132 | 45 " | 0 0129 |
| 11 " | 0 0132 | 1 Stunde 30 Min | 0 0134 |
| 14 " | 0 0132 | 17 Stunden | 0 0154 |
| 40 " | 0 0139 | 41 " | 0 0157 |
| 3 Stunden 40 Min | 0 0149 | 45 " | 0 0172 |
| 5 Stunden | 0 0154 | 48 " | 0 0172 |
| 21 " | 0 0172 | 66 " | 0 0176 |
| 28 " | 0 0176 | 73 " | 0 0176 |

¹⁾ Friedländer maß die „Durchsichtigkeit“, die er proportional der Höhe eines Flüssigkeitszylinders von der Lichtdurchlässigkeit 1 setzte. Für obige Tabelle wurden die reziproken Werte

$$\frac{1}{\text{Durchsichtigkeit}} \approx \text{Trübungsstärke}$$

berechnet

Man sieht (Fig. 2, S. 24) wie die Trübungsstärke kurz nach der Herstellung der Systeme stark ansteigt, um allmählich an nähernd konstant zu werden. Es ist wahrscheinlich, daß bei noch längerem Stehen, d. h. vollzogener Koagulation, die Trübungsstärke wieder abnimmt, so daß hier an ein und demselben System eine Kurve mit einem Trübungsmaximum zu beobachten sein würde¹⁾).

Ähnliche Verstärkungen der Trübung kann man sehr häufig auch beim Altern frisch hergestellter eigentlicher Kolloide beobachten. Schon M. Faraday²⁾ hat, um ein Beispiel für diese Erscheinung bei Suspensionsen anzuführen, dies bei Goldsolen festgestellt. Sehr interessante Trübungsverstärkungen beim Altern mehr emulsoider Kolloide sind z. B. von E. Fouard³⁾ beobachtet worden. Sein Versuchsmaterial war sog. „lösliche“, richtiger durch kurze Säurebehandlung und

1) Der Gang der gezeichneten Kurven läßt an die rechnerische Darstellbarkeit der Trübungszunahme durch eine einfache Geschwindigkeitsgleichung, z. B. durch die Newtonsche $\frac{dx}{dt} = k(M - x)$ denken, wobei x die Trübungsstärke (resp. ihr reziproker Wert die Durchsichtigkeit), t die Zeit und M das Maximum der Trübung bedeutet. Allerdings ergibt eine vorläufige Prüfung der Friedländerschen Zahlen etwa nach der Integrationsform

$$\frac{\log(M - x_1) - \log(M - x_2)}{4343(t_2 - t_1)} = K$$

oder nach der Form

$$\log \frac{x_1}{x_2} - \frac{1}{t_2 - t_1} = 4343 K$$

oder schließlich nach der einfachsten Gleichung

$$\frac{\log x - \log x_0}{t} = 4343 K$$

keineswegs die gewünschte „Konstante“. Eher erscheint eine Exponentenformel $x = k t^m$ gultig zu sein. Indessen sind für eine solche Berechnung die Friedländerschen Messungen noch viel zu roh, wie unmittelbar schon aus der Betrachtung der Zahlenreihen hervorgeht.

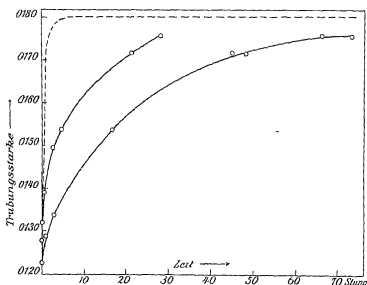
2) Zus. b. d. Korr. In einer kürzlich erschienenen Arbeit über die Trübungserscheinungen von Salznähebeln findet F. Heixheimer (Physik. Zeitschr. 13, 1106, 1912) ebenfalls eine zeitliche Unbeständigkeit der Trübungsstärke, und zwar in der Tat mit einem Maximum bei mittlerem Alter und vermutlich mittlerem Dispersitätsgrade.

3) M. Faraday, Philos. Mag. (4) 14, 515 (1857).

4) E. Fouard, L'état colloïdal de l'amidon. Laval 1911.

intensives Auswaschen kolloid dispergierte Stärke¹⁾ Die anfänglich fast rein durchsichtige Lösung wird zunächst spontan trüb bei längerem Stehen Diese Trübung verschwindet bei Temperaturerhöhung und kehrt zurück bei Abkühlung Genauere Untersuchungen über den Einfluß von Elektrolyten auf diese zeitliche Variation der Trübungsstärke scheinen nicht vorzuliegen, doch gibt E. Fouard an, daß eine mit $\frac{n}{10}$

Fig 2



Zunahme der Trübungsstärke von Kolophoniumsuspensionen mit der Zeit (nach Versuchen von } Friedländer)
(Die gestrichelte Kurve veranschaulicht schematisch und in vergrößertem Maßstabe das Verhalten kritischer Flüssigkeitsgemische)

H₂SO₄ versetzte 5proz ursprünglich durchsichtige Starkelösung bei 12stündigem Aufenthalt im Eisschrank das Aussehen von Porzellan angenommen hatte

¹⁾ Dieses (sowie übrigens auch einige andere) Verfahren zur Herstellung „löslicher“ Stärke erinnert stark an die sog „Anätzmethoden“ zur Herstellung kolloider Lösungen, eine Heranziehung der dort gewonnenen Gesichtspunkte zur weiteren Behandlung des Problems der „löslichen“ Stärke erscheint in mehrfacher Hinsicht von Interesse

Eine streng quantitative Untersuchung dieser zeitlichen Variationen bei eigentlichen Kolloiden steht noch aus. Ihre Angriffnahme kann nicht dringend genug empfohlen werden, da die Feststellung der quantitativen Variationen der Trübung $\propto B$ bei Elektrolytzusatz vermutlich wesentliche Beiträge zur Kenntnis der Kinetik der kolloiden Zustandsänderungen zu liefern vermag. Die Wichtigkeit aber gerade der Kinetik der Zustandsänderungen leuchtet ein, wenn man sich überlegt, daß noch heute z. B. die koagulierende Kraft von Zusätzen fast stets noch durch Konzentrationen, d. h. durch einzelne Punkte, statt durch Konstanten von Geschwindigkeitsgleichungen charakterisiert wird¹⁾. Beachtlich ist hier auch die relativ einfache Methodik der Trübungsmessung. —

Was den Einfluß des Dispersitätsgrades auf die zeitliche Empfindlichkeit der Trübungsstärke anbelangt, so scheint dieselbe allgemein größer zu sein bei Dispersoiden, die von vornherein relativ wenig dispers sind als bei hochdispersen Systemen. Bei Kolloiden, die schon gleich nach der Herstellung deutlich getrübt sind, pflegt auch die Zunahme der Trübung häufig viel schneller und intensiver einzusetzen als bei solchen, die bei Durchsicht gegen gewöhnliches diffuses Tageslicht klar erscheinen, ohne daß die bisherigen Erfahrungen hier von einer festen Regel sprechen lassen. Hiermit stimmt auch der Befund von J. Friedländer (l. c.) überein, nach dem die Trübung der zweifellos außerordentlich hochdispersen kritischen Flüssigkeitsgemische stabil ist. So fand dieser Autor für ein kritisches Isobuttersäure-Wassergemisch folgende Werte:

| Zeit | Temperatur | Durchsichtigkeit |
|------------|------------|------------------|
| 20 Minuten | 2 522 | 119 |
| 15 Stunden | 2 522 | 111 |
| 13 „ | 2 522 | 113 |
| 42 „ | 2 530 | 120 |
| 43 „ | 2 519 | 109 |

d. h. also nur sehr wenig varierende Zahlen. Allerdings aber (und dies erscheint bei der vom Verfasser oft betonten Analogie zwi-

¹⁾ Siehe hierzu W. Ostwald, Grundr. d. Kolloidchem. 1. Aufl. 1909, S. 267 ff. Die neuere Entwickl. d. Kolloidchemie, 1912, S. 18, Koll.-Zeitschr. 12, 218 (1913).

schen kritischen Flüssigkeitsgemischen und emulsoiden Kolloiden von besonderem Interesse) setzt auch die Trübung bei kritischen Gemischen nicht momentan ein, sobald z. B. die Nahe des Sättigungspunktes erreicht ist. Auch „das Entstehen der kritischen Trübung ist eine, wenn auch auf etwa 5 Sekunden beschränkte Zeiterscheinung“ (J. Friedländer, l. c. 390). Der Einfluß der Zeit auf die Trübungsstärke bei kritischen Flüssigkeitsgemischen ist also insofern prinzipiell gleich dem z. B. auf die spontane Trübung von Kolophoniumsuspensionen oder von kolloider Stärke, als auch hier eine Kurve von derselben allgemeinen Gestalt durchlaufen wird wie bei letzteren Systemen. Nur steigt dieselbe außerordentlich steil an, um dann ebenfalls plötzlich horizontal zu werden, wie das in Fig. 2 schematisch durch die gestrichelte Linie veranschaulicht wird.

Die Lichtdurchlässigkeit schließlich maximal disperser, also molekularer Systeme pflegt man als völlig konstant zu betrachten, wenn schon über den Umfang dieser Konstanz nähere Untersuchungen sehr erwünscht waren angesichts der erstaunlichen Befunde von W. Spring¹⁾ über zeitliche optische Veränderungen gewöhnlicher Salzlosungen (siehe weiter unten den Abschn. über das Tyndallphänomen).

2 Experimentelles über den Einfluß des Dispersitätsgrades auf die Trübungsstärke nichtmetallischer Dispersoide

Genaue Messungen über den Einfluß des Dispersitätsgrades auf die Stärke der Trübung liegen einstweilen nur bei Metallsolen vor (siehe weiter unten).

Im allgemeinen weiß man nur qualitativ, daß speziell bei Kolloiden mit steigendem Dispersitätsgrade die Trübung abnimmt. Folgende Tabelle zeigt dies Verhalten z. B. bei von S. Odén²⁾ untersuchten Schwefelsolen.

Für den vom Verfasser bereits 1909 theoretisch getornten³⁾ optimalen Einfluß eines mittleren Dispersitätsgrades auf die Trübungsstärke ist ein eindeutiges Beispiel an nichtmetallischen Kolloiden bisher nicht bekannt geworden⁴⁾. Ein kom-

¹⁾ W. Spring, Koll. Zetschr. 7, 22 (1910).

²⁾ S. Odén, Koll.-Zetschr. 8, 186 (1911).

³⁾ Wo Ostwald, Grundr. d. Kolloidchemie, 1. Aufl. 1909, S. 217.

⁴⁾ Inzwischen ist tatsächlich ein solches Beispiel am Saliniaknebel von F. Herzheimer gefunden worden (siehe Anmerk. auf S. 23).

plexerer Fall, der vielleicht eine Bestätigung dieses Schlusses darstellt, wird weiter unten besprochen werden (Trübungen bei der Entmischung zweier Flüssigkeiten, siehe S 31 ff)

Tab 2

Trübung und Dispersitätsgrad von Schwefelölen
nach S Oden

| Dispersitätsgrad (Teilchendurchmesser) | Konzentration in % | Trübung |
|---|-----------------------|--|
| 338 μ | 0.043 | milchigtrübe bis undurchsichtig |
| 308 μ | 1 | milchartig |
| " | 0.033 | schwach durchsichtig |
| 218 μ | 1 | milchartig, trübe |
| " | 0.125 | schwach durchsichtig |
| Teilchen noch kleiner | 1 | trübe Lösung |
| Starker mikroskopischer Lichtkegel an der ultramikroskop Sichtbarkeitsgrenze stehenden Teilchen*) | 1 | im reflektierten Licht schwach trübe, im durchfallenden fast klar |
| Starker Lichtkegel, aber keine einzelnen Teilchen mehr wahrnehmbar | 1 | im reflektierten Licht sehr schwache Trübung, im durchfallenden klar |
| Schwacher Lichtkegel, keine wahrnehmbaren Teilchen | 1 | auch im reflektierten Licht keine Trübung, völlig klar |

*) Über die Bedeutung des ultramikroskopischen „Lichtkegels“ siehe weiter unten § 7

3. Experimentelles über den Einfluß der Konzentration auf die Trübung nichtmetallischer Dispersoide Anomalien.

Wie ohne weiteres plausibel, nimmt zunächst die Trübungsstärke zu mit steigender Konzentration der Dispersoide. Dies lehrt die tägliche Erfahrung beim Verdünnen eines getrubten Dispersoids, z. B. einer Mastixsuspension. Fragt man nach einer näheren quantitativen Beziehung zwischen Konzentration und Trübungsstärke, so ergibt sich bemerkenswerterweise das Fehlen jeder hierauf bezüglichen experimentellen Untersuchung. Zum mindesten hat der Verfasser keine Arbeit finden können, welche sich mit der quantitativen Bestimmung dieser Funktion Trübungsstärke — Konzentration bei dispersen Systemen nicht-

metallischer Art befaßt hatte¹⁾ Zwar sind von N Manz²⁾ und von A Lampa³⁾ Absorptionsmessungen bei verschiedenen trüben Medien auch bei wechselnden Konzentrationen angestellt worden⁴⁾, doch fehlt bisher nicht nur jede rechnerische Behandlung dieser Messungen, sondern ein Versuch, dieselbe auszuführen, gibt sehr unregelmäßige Resultate — zum Teil wegen der sehr ungenauen Konzentrationsangaben. Es ist daher noch fraglich, ob etwa eine einfache Proportionalität zwischen Konzentration und seitlich zerstreutem Licht besteht oder aber eine Funktion von der Gestalt, wie sie für die normale Absorption des Lichtes gilt (Beersches Gesetz), oder noch eine andere Abhängigkeit. Man könnte geneigt sein, das Konzentrationsgesetz der normalen Lichtabsorption (Beersches Gesetz)⁵⁾, gemäß welchem bei arithmetischer Vermehrung der Konzentration das hindurchtretende Licht in geometrischer Progression geschwächt wird, auch für die Trübung anzunehmen. Indessen gibt die elementare Theorie der Trübung, wie sie weiter oben kurz entwickelt wurde, keineswegs genügende Sicherheit für diesen Schluß, so daß eine experimentelle Entscheidung etwa überflüssig erschiene. Im Gegenteil kann z. B. für die Spiegelungstrübung, deren Betrag μ a direkt proportional sein muß, der absoluten Oberfläche der reflektierenden dispersen Phase viel eher eine einfache Proportionalität zwischen Trübungsstärke und Konzentration angenommen werden, da die Größe der reflektierenden Oberfläche bei konstantem Dispersitätsgrad der Konzentration proportional ist. Umgekehrt werden wir weiter unten für die Beugungstrübung wiederum eine ganz andere Konzentra-

¹⁾ Für „Seidenpapier“ und für „Schreibpapier“ ist nach R. Luther (Die chem. Vorgänge in der Photographie, Halle 1899, S. 81) „durch Versuche“ festgestellt worden, daß bei arithmetischem Wachsen der Schichtdicke (der Blätterzahl) die Lichtintensität in geometrischer Progression geschwächt wird, z. B. wird durch 1 Blatt Seidenpapier die Intensität auf $\frac{2}{3}$, durch 2 Blatt auf $(\frac{2}{3})^2$ usw. geschwächt (Beersches Gesetz, siehe oben im Text).

²⁾ N. Manz, Spektro-photometr. Untersuch. an trüben Medien. Inaug.-Diss., Marburg 1885.

³⁾ A. Lampa, Sitz-Ber. d. Akad. d. Wiss. Wien, Math.-Naturw. Kl. 100, II, 730 (1891).

⁴⁾ Siehe Beispiele aus diesen beiden Arbeiten w. u. Kap. 7.

⁵⁾ Genaueres über das Lambert-Beersche Gesetz siehe Kap. 7.

tionfunktion theoretisch abgeleitet finden. Die experimentelle Bearbeitung dieser Frage an möglichst verschiedenen Dispersoiden mit Berücksichtigung speziell auch des Dispersitätsgrades erscheint noch wichtiger, wenn man bedenkt, daß für manche der einfachen kolorimetrischen resp. nephelometrischen Meßmethoden der Trübungsstärke eine einfache Proportionalität zwischen Konzentration und Trübungsstärke vorausgesetzt wird.

Von den wenigen indirekten Daten, die hier angeführt werden können, seien kurz die Messungen von N. Manz (1 c) über die „Absorption“ von sehr verdünnter Milch verschiedener Konzentration wiedergegeben. Zu 25 ccm Wasser wurden je 2, 4, 6 Tropfen Milch gegeben. Nehmen wir an, die Konzentrationen dieser Systeme verhielten sich wie 1 : 2 : 3, so betrug die Intensität des durchgelassenen Lichtes nach N. Manz $\frac{1}{4}$, $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{9}$ und $\frac{1}{58}$ des ursprünglichen Lichtes. Nach dem Beer'schen Gesetz, gemäß welchem gleiche Konzentrationszunahmen jeweils nun den gleichen Bruchteil absorbieren müssen, sollten diese drei Zahlen sich verhalten wie $\frac{1}{4}$, $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{9}$ und $\frac{1}{58}$ resp. die folgenden Werte haben $\frac{1}{4}$, $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{6}$ und $\frac{1}{73}$. Wie man sieht, ist hier nur eine ungefähre Übereinstimmung der Größenordnung, aber nicht mehr vorhanden.

Im gleichen Sinne wie mit der Konzentration variiert die Trübungsstärke natürlich auch mit der Dicke der Schicht, durch welche Licht geschickt wird. Und zwar soll nach dem Lambert-Beer'schen Gesetz (siehe hierzu weiter unten Kap. 7) das Produkt aus Schichtdicke und Konzentration stets konstant sein. Aus den Messungen von A. Lampa (1 c) an Mastixsuspensionen scheint hervorzugehen, daß auch dieses Gesetz für trübe Medien nicht gültig ist. Die Versuche „sprechen dafür, daß das verdünntere Medium stärker absorbiert als das dichtere. Ein bestimmtes Urteil läßt sich aber auf Grundlage dieser — Messungen über diesen Punkt nicht abgeben“ (A. Lampa, 1 c).

Daß bei (nichtmetallischen) Kolloiden nicht nur quantitative, sondern sogar qualitative Abweichungen z. B. von der Proportionalität zwischen Trübungsstärke und Konzentration auftreten können, zeigen in überaus demonstrativer Weise die Unter-

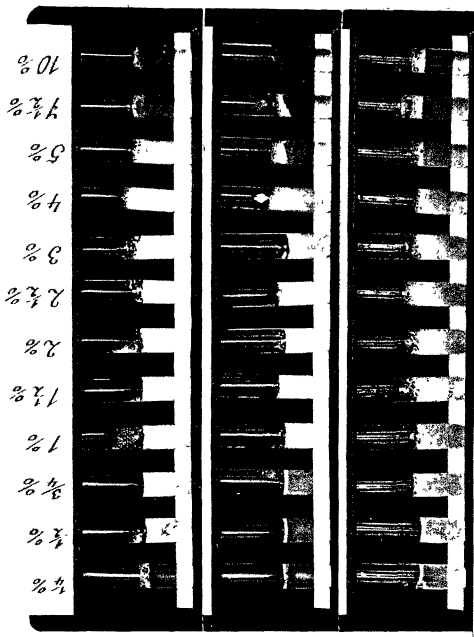
suchungen von Ch Dhéré¹⁾ an Gelatinelosungen. Dieser Forscher reinigte zunächst (in Gemeinschaft mit M Gorgolewski) Gelatinepräparate in besonders hohem Maße (bis auf einem Aschengehalt von weniger 0.05%), wobei ein als „Elektrodialyse“ bezeichnetes Verfahren sich als besonders wirksam erwies²⁾. Je weiter nun diese „Entmineralisierung“ fortschritt, um so trüber sah das erhaltene Gelatinepräparat aus, wobei eine etwaige hydrolytische Zersetzung usw. nach besonderen Versuchen der Autoren nicht in Frage kam. Ganz besonders bemerkenswert war aber der Umstand, daß diese Trübung variierte mit der Konzentration, und zwar nicht symmetrisch oder antisymmetrisch derselben, sondern mit einem ausgesprochenen Maximum bei gewissen mittleren Konzentrationen. Tafel I zeigt drei solche Serien, die erste stellt das Verhalten einer maximal gereinigten Coignet-Gelatine, die zweite das einer nicht völlig gereinigten Grubler-Gelatine und die dritte das optische Verhalten des letzteren Gelatinepräparates ebenfalls in maximal gereinigter Form dar³⁾. Die Gelatinekonzentration variiert in allen drei Serien von $\frac{1}{4}$ —10%. Es ergibt sich, daß ungefähr bei einem Gehalt von 2% ein Maximum der Trübung vorhanden ist, das durch ein milchweißes Aussehen und völlige Undurchsichtigkeit bei der gegebenen Schichtdicke gekennzeichnet wird. Diese Trübung nimmt nach beiden Seiten ab, derart, daß die dargestellten Endkonzentrationen ($\frac{1}{4}$ und 10%) praktisch überhaupt keine Trübung mehr erkennen lassen. Sodann zeigen die Figuren die bereits erwähnte Tatsache, daß die Trübungsstärke absolut genommen um so größer wird, je weitgehender die Entfernung der mineralischen Bestandteile geglückt ist, man vergleiche insbesondere die Konzentrationen $\frac{1}{2}$, $\frac{3}{4}$ und 3% der beiden unteren Serien, welche beide Grubler-Gelatine darstellen⁴⁾.

¹⁾ Ch Dhéré, Journ. Path. gén. 12, 646 (1910), 13, 157 (1911).

²⁾ Das Verfahren bestand kurz in einer Elektrodialyse der Gelatine bei durchströmendem Leitfähigkeitswasser in Jenaglasgefäßen.

³⁾ Prof. Ch Dhéré war so liebenswürdig, dem Verfasser Originalscheine zur Verfügung zu stellen.

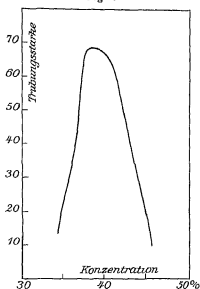
⁴⁾ Gewöhnliche, nicht oder nur wenig gereinigte Gelatine zeigt die Erscheinung ebenfalls, obschon viel schwächer, wie der Verf. seit langem aus eigener Erfahrung weiß. An durch ca. 2—3tägiges Waschen in destilliertem Wasser gereinigter Gelatine von E. Merck (pro anal.) hat der Verfasser den Effekt schon ausgezeichnet sehen können.



Einfluß der Konzentration auf die Trübung von Gelatine-Solen, nach Ch. Dhéré

Die vorstehend beschriebene Erscheinung erscheint so seltsam, daß man der Meinung sein konnte, hier einen ganz vereinzelt Fall vor sich zu haben. Tatsächlich existiert nun ein äußerst interessantes Analogon bei einer Klasse von Dispersoiden, deren engste Verwandtschaft mit den Kolloiden von der Art der Gelatine der Verfasser schon seit langere Zeit nachdrücklichst zu betonen sich bemüht hat. Auch die kritischen Flüssigkeitsgemische weisen nach den Messungen von J. Friedländer (1 c) bei mittleren

Fig 3



Abhängigkeit der Trübungsstärke bei kritischen Isobuttersäure-Wassergemischen von der Konzentration nach J. Friedländer

Konzentrationen ein absolutes Maximum der Trübungsintensität auf. Als Beispiel sei eine Messungsreihe über Isobuttersäure-Wasser wiedergegeben, welche die Abhängigkeit der Trübungsstärke bei variierenden Konzentrationen des Gemisches wiedergibt in der gleichen Entfernung von 0.04° vom Sättigungspunkte¹⁾ (siehe Tab 3 und Fig 3)

¹⁾ Beim „Sättigungspunkt“ verschwindet die Trübung völlig. Die Kurven in weiteren Entfernungen vom Sättigungspunkt zeigen den-

Tab 3

Abhängigkeit der Trübungsstärke bei kritischen Isobuttersäure-Wassergemischen von der Konzentration
(nach J Friedlander)

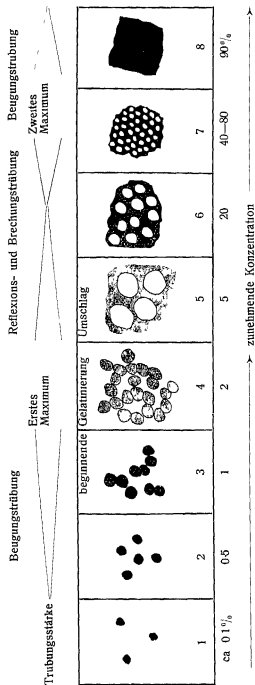
| Konzentration des Gemisches in % Isobuttersäure | Beobachtungstemperaturen = Sättigungspunkt plus 0.04° (Beckmann-Thermometer) | Trübungs- stärke |
|---|--|---------------------|
| 34.06% | 2.483° | 13 |
| 36.44% | 2.492° | 41 |
| 38.29% | 2.481° | 69 |
| 41.30% | 2.404° | 59 |
| 45.37% | 2.204° | 10 |

Die Kurve weist ein ausgesprochenes Maximum auf in der Nahe einer Isobuttersäurekonzentration von ca 38%. Dies ist die sog kritische Konzentration, d. h. die Zusammensetzung, von der ab bei höherer Temperatur vollständige Mischbarkeit von Isobuttersäure und Wasser eintritt —

Was nun die Theorie dieser interessanten Erscheinungen anbetrifft, so konnte man zunächst auf Grund der Erörterungen über die Beziehungen zwischen Dispersitätsgrad und Brechungs-, Reflexions- und Beugungstrübung vermuten, hier eine experimentelle Bestätigung des dort theoretisch abgeleiteten Trübungsmaximums vor sich zu haben. Man konnte annehmen, daß mit steigender Konzentration z. B. der Gelatinelosung die dispeisen Teilchen nicht nur zahlreicher, sondern auch größer wurden, und daß bei einer Konzentration von ca 2% die Teilchengröße ungefähr Lichtwellendimensionen erreicht hatte. Nach links zu (siehe Taf. I und Fig. 4) wurde dann die abnehmende Trübung der Beugungstrübung, nach rechts der Brechungs- resp. Spiegelungstrübung entsprechen. Ganz analoge Vorstellungen konnte man für das Trübungsmaximum der kritischen Flüssigkeitsgemische entwickeln. Daß nun speziell im ersteren Falle eine Vergrößerung der Teilchen mit steigender Konzentration stattfindet, erscheint in mehrfacher Hinsicht sichergestellt. Nicht nur das allgemeine Verhalten sog „kon-

selben grundsätzlichen Verlauf, nur wird das Maximum natürlich um so weniger ausgesprochen, je weiter man sich aus dem kritischen Gebiet entfernt

Fig 4
Schema der Trübung von Gelatinesolen mit der Konzentration



zentrationsvariabler Dispersoide¹⁾, zu denen mit großer Wahrscheinlichkeit auch Gelatine gehört, sondern z B auch die beschriebene Verstärkung der Trübung bei Dispersitätsverringerungen, z B beim Altern der kolloiden Stärke (E Fouard) und anderer Kolloide spricht für die Sicherheit dieses Schlusses. Als eine ganz besonders günstige Bestätigung der Richtigkeit dieses Schlusses kann ein Resultat kürzlich erschienener ultramikroskopischer Untersuchungen an Gelatinelosungen von W Bachmann²⁾ angeführt werden. Dieser Forscher fand tatsächlich, daß die größten und am intensivsten leuchtenden Teilchen in (ungereinigten) Gelatinelosungen von 1—2% gleichzeitig mit dem makroskopischen Trübungsmaximum auftraten, und daß die Teilchen sowohl bei hohen als auch bei niedrigen Konzentrationen weniger deutlich wurden. Ob auch bei kritischen Flüssigkeitsgemischen in der Nähe des kritischen Punktes eine Verringerung des Dispersitätsgrades stattfindet³⁾, läßt sich einstweilen noch nicht entscheiden⁴⁾. Indessen ist zunächst offensichtlich, daß neben den Variationen des Dispersitätsgrades auch noch andere Faktoren mit der Konzentration variieren, in erster Linie die Zahl der dispersen Teilchen resp ihre Konzentration. Auch sie nimmt vermutlich in beiden Fällen zu. Weiterhin andeutet sich aber auch der physikalische Zustand der Teilchen, zum wenigsten bei der Gelatine, wie daraus hervorgeht, daß Losungen der Dheréschen Präparate von mehr als 1% Gehalt bei Zimmertemperatur allmählich gelatinieren, während in den verdünnteren Losungen (<1%) bei nur wenig niedrigerer Temperatur ($10-0^{\circ}$) inter-

¹⁾ Siehe W Ostwald, *Grundr d Koll* 3 Aufl 1912, S 39ff

²⁾ W Bachmann, *Z f anorg Chem* 78, 125 (1912), ausführlich *Autoref Koll-Zeitschr* 9, 312 (1911)

³⁾ Die molekularkinetische Auffassung von M von Smoluchowski (l c) führt zu dem Schlusse, daß in der Nähe des kritischen Punktes der Wert der mittleren Dichtedifferenzen an verschiedenen Stellen des Systems bei werten am größten ist. Eine Auswertung dieser Theorie auf die Dimensionen dieser Raumteile abweichender Dichten im kritischen Gebiet ist bisher noch nicht unternommen worden (siehe W H Keesom, *Ann d Physik* 35, 595, 1911, W Ostwald, *ibidem* 36, 848 (1911))

⁴⁾ Hier wäre eine ultramikroskopische Untersuchung mit dem Kardiod-Ultramikroskop sehr erwünscht (siehe W von Lepkowski *Z f physik Chem* 75, 608, 1910)

essanterweise ein flockiger Niederschlag entstand (Ch Dhéré, l c 161) Es treten also je nach der Konzentration Zustandsänderungen auf, die deutlich eine Variation der physikalischen Beschaffenheit der dispersen Phase mit der Konzentration erkennen lassen bei mittlerer Konzentration muß die disperse Phase als wasserreicher (starker hydratisiert, starker emulsoïd, lyophil oder verflüssigt) angenommen werden als bei niedrigen Konzentrationen Auf dies Verhalten „komplexer“ Dispersoide ist a a Orten¹⁾ ausführlich eingegangen worden, so daß hier ein Hinweis genügen möge Immerhin bleibt angesichts der großen Zahl mitwirkender Faktoren einstweilen fraglich, ob das in Fig 4 dargestellte Schema der Gelatine-trübungen in Abhängigkeit von ihrer Konzentration vollständig der Wirklichkeit entspricht, vorerst möge es nur als theoretisches Bild betrachtet werden

Über die Bedeutung des zweiten Trübungsmaximums siehe den folgenden Abschnitt

4 Trübungerscheinungen bei Zustandsänderungen von Kolloiden

Schon an mehreren Stellen bei der Besprechung der zeitlichen Variationen der Trübung wie auch im vorangehenden Abschnitt sind kolloide Zustandsänderungen, insbesondere also Änderungen des Dispersitätsgrades zur Erklärung herangezogen worden Dies ist ohne weiteres einleuchtend, da die Trübungsstärke ja wesentlich vom Dispersitätsgrade abhängt Speziell ist auch schon S 22ff auf die besonders häufigen Trübungszunahmen bei der Koagulation von

¹⁾ Zu Erläuterung von Fig 4 sei noch folgendes bemerkt Mit der Stärke der Schattierung wächst die Konzentration, letztere nimmt mit andern Worten nach beiden Seiten hin zu Dem Gelatinevorgang (Bild 3—5) sind die Hardyschen Untersuchungen mit Extrapolation auf größere Dispersitätswerte zugrunde gelegt worden, siehe des Verf Grundr 1 Aufl S 347ff, daselbst auch näheres über den Umschlag (Bild 4 und 5), bei dem die vorher disperse konzentrierte Gelatinephase verschmilzt und zum Dispersionsmittel wird Bis zum ersten Maximum sind die dispersen Teilchen kleiner als die Lichtwellenlänge, desgleichen die dispersen wäßrigen Tropfchen bei sehr hohen Konzentrationen (Bild 7) Dies ist auch das Gebiet der typischen „Wabenstruktur“ Bild 8 soll eine lufttrockne feste Gelatine darstellen Weiteres über die Theorie der Gelatinierung muß in den Lehrbüchern der Kolloidchemie eingesehen werden, ferner in § 8

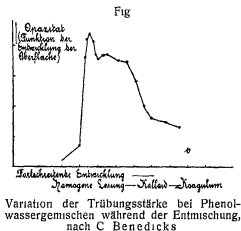
Kolloiden verwiesen und die Notwendigkeit ihrer systematischen Untersuchung hervorgehoben worden. Aber auch die entgegengesetzten Vorgänge, die Lösungs- und Peptisationserscheinungen bieten nicht weniger interessante Trübungsphänomene. So hat wohl jeder, der eine konzentrierte Kongorotlösung mit kaltem Wasser angesetzt hat, bemerkt, daß das System nicht nur im ersten Augenblick, sondern oft noch eine halbe Stunde später trotz andauernden Schüttelns deutlich trüb erscheint, und erst nach längerem Stehen oder aber erst beim Erhitzen eine makroskopisch völlig klare Färbung bei Durchsicht annimmt. Die Abnahme dieser und ähnlicher Trübungen mit der Zeit sind namentlich bei Verwendung von Temperaturen unter 15° durchaus meßbar. Derartige Bestimmungen konnten interessante Beiträge zur Kinetik der kolloiden Dispersionsprozesse liefern.

Einen besonders komplexen hierhergehorigen Fall hat C. Benedicks¹⁾ in bezug auf die Variation der Trübungsstärke untersucht. Es handelt sich um die Erscheinungen, die bei der Entmischung eines (nicht kritischen) Phenol-Wasser-Gemisches eintreten, falls dasselbe unter die Sättigungstemperatur abgekühlt wird. In diesem Falle entsteht zunächst aus dem molekular dispersen System ein grobes Dispersoid, durchläuft sukzessive alle Dispersitätsgrade, um schließlich spontan (oder, wie bei dem Versuch von Benedicks, mit Hilfe geeigneter Koagulatoren, z. B. MgSO_4), grob dispers und makroheterogen zu werden, zu koagulieren. Wie nebenstehende Fig. 5 zeigt, durchläuft bei diesem Doppelprozeß auch die Trübungsstärke ein ausgesprochenes Maximum. Diesem Maximum entspricht vermutlich einmal die größte Konzentration der dispersen Phase (Teilchenzahl pro Volum), andererseits der optimale Dispersitätsgrad der sich ausscheidenden Phase, bei dem gemäß den Erörterungen auf S. 20 sowohl Beugungs- wie Brechungs- und Spiegelungstrübung ihr Maximum haben.

Weiterhin lassen sich aus den oben zitierten Untersuchungen von Ch. Dhéré über die Trübungserscheinungen gut gereinigter Gelatine interessante Einzelheiten anführen, die für den großen Einfluß von Zustandsänderungen auf diese Phänomene hinweisen. Wie erwähnt, entsteht die Trübung

¹⁾ C. Benedicks, Koll.-Ztschr. 7, 294 (1910)

von Gelatinelösungen erst bei Entfernung von Elektrolyten, umgekehrt läßt sie sich durch Zusatz von Elektrolyten abschwächen resp fast völlig rückgangig machen, und zwar erweisen sich bei Verwendung aquimolekularer Lösungen Neutralsalze verhältnismaßig wenig aktiv im Gegensatz zu Säuren und Alkalien. Von letzteren genügen Spuren zur Verminderung oder Beseitigung der Trübung¹⁾ Der Einfluß der Temperatur äußert sich darin, daß allgemein die Trübungsstärke zunimmt mit sinkender Temperatur. So erscheinen bei 30° die Dhéréschen Gelatinelösungen unab-



hängig von ihrer Konzentration fast völlig klar, erst bei niedrigeren Temperaturen, z B bei 15°²⁾ treten die Trübungsphänomene auf. Umgekehrt verschwindet die Trübung beim Erhitzen, obschon die Änderungen in bezug auf Geschwindigkeit und Umfang nicht völlig reversibel sind. — Es ist wahrscheinlich, daß die klarenden Wirkungen kleiner Elektrolytzusätze in der Ionisierung der Gelatine, die nach Wo Pauli u a gleichzeitig eine Vermehrung von Hydratation zur Folge hat, bestehen (siehe hierüber z B des Verf Grundr 3 Aufl 1912, S 214 ff). Durch Vermehrung des Wassergehalts aber der dispersen Phase wird offenbar der Unterschied der Brechungs-

¹⁾ Die große Empfindlichkeit der Trübung gegen Alkali macht insbesondere den Gebrauch von Jenaglas notwendig.

²⁾ Bei dieser Temperatur sind die Photographien auf Tafel I aufgenommen worden.

indices und damit die Intensität der Trübung verringert. Der klärende Einfluß höherer Temperatur kann sowohl in einer Vermehrung der Ionisation als auch in Verringerungen des Dispersitätsgrades, sodann in einer Annäherung in der Zusammensetzung von disperser Phase und Dispersionsmittel bestehen.

Auch spezifische Einflüsse von Elektrolyten lassen sich bei den Trübungserscheinungen speziell solchen der Eiweißlösungen nachweisen. So erscheinen z. B. (namentlich bei etwas hohen Temperaturen) die Lösungen von Kasein in den Hydroxyden der Alkalimetalle und des Ammoniums praktisch klar, nicht jedoch die Lösungen in Erdalkalien (W. A. Osborne)¹⁾. Die Erdalkali-Trübungen verschwinden (reversibel) bei 35–40°. Daß in diesen Fällen wesentliche Unterschiede in den Zustandseigenschaften der Sole parallel gehen mit ihren Trübungserscheinungen, wird u. a. auch dadurch gezeigt, daß die trüben Sole gefällt werden durch Adsorbentien und beim Filtrieren durch Tonfilter, die klaren Sole dagegen nicht. Ganz allgemein werden Eiweißlösungen kaum irgendwelche wesentliche Zustandsänderungen durchmachen können, ohne daß nicht auch begleitende Variationen in der Trübungsstärke mit feineren Meßmethoden festzustellen waren. Es sind daher umgekehrt quantitative Trübungsbestimmungen vermutlich sehr geeignet als Maßstab solcher Zustandsänderungen.

Diese Trübungsphänomene an Eiweißlösungen²⁾ sowie insbesondere auch der von C. Benedicks untersuchte Fall legen es nahe, daß speziell die Zustandsänderungen emulsoider und solvatisierter Systeme ein Gebiet darstellen, in dem besonders mannigfaltige Trübungserscheinungen zu beobachten sind. Die große Rolle dieser Phänomene gerade bei Emulsoiden ruht daher, daß emulsoide Kolloide sehr häufig keine Eigenfarbe besitzen im Gegensatz zu den vorwiegend intensiv gefärbten Suspensoiden. Man denke z. B. an typische

¹⁾ W. A. Osborne, Journ. of Physiol. 27, 398 (1901).

²⁾ Anm. b. d. Korr. In einer inzwischen erschienenen Arbeit über die kolloiden Modifikationen der Zinnsäuren gibt W. Mecklenburg (Z. f. anorg. Chem. 1912, S. 207 ff.) u. a. auch halbquantitative Bestimmungen von Trübungserscheinungen bei verschiedenen Zustandsänderungen. Näheres siehe Ende des Buches. Nachträge

Emulsoide wie Gelatine, Agar, Kieselsäure, die meisten Eiweißlösungen usw. Hier tritt häufig an Stelle von Farbvariationen, wie wir sie weiter unten bei Suspensoiden kennen lernen werden, eine Änderung der Trübungsstärke auf, falls Zustandsänderungen spez. Variationen von Hydratations- und Dispersitätsgrad vorkommen. Obwohl nun für das nähere Verständnis zwischen Trübung und Zustandsänderungen eine eingehendere Kenntnis des Baues und der allgemeineren Eigenschaften speziell der Gallerten notwendig erscheint — eine Voraussetzung, die hier nur durch den Hinweis auf die Lehrbücher der Kolloidchemie ersetzt werden kann —, so sollen doch die betreffenden optischen Erscheinungen hier beschrieben werden, z. T. darum, weil in manchen Fällen die Veränderungen der Durchsichtigkeit zur Zeit das wichtigste Merkmal darstellen, das wir zur Charakterisierung der betreffenden Vorgänge kennen

5 Trübungserscheinungen beim Gelatinieren und Quellen

Beim Gelatinieren, d. h. bei der Gallertbildung, die in von Fall zu Fall variierendem Maße bei Abkühlung solvatisierter Kolloide eintritt, ist z. B. von E. Fouard¹⁾ bei kolloider Stärke und von Ch. Dhéré²⁾ bei gereinigten Gelatinepräparaten regelmäßig eine Verstärkung der Trübung beobachtet worden. Und zwar tritt dieser Effekt um so schneller ein, je tiefer die Temperatur ist. In der Nähe von 0° geben beide Systeme (bei genügender Konzentration usw.) milchweiße, in großen Stücken völlig undurchsichtige resp. nur „durchscheinende, porzellanartige“ Gallerten. Erwärmt man umgekehrt die Gallerten, so findet mit der Verflüssigung wiederum in beiden Fällen eine Abnahme der Trübung statt. Ebenfalls sowohl bei Gelatine wie bei Stärke verläuft aber letzterer Vorgang nicht völlig symmetrisch. Bei mehrmaligem Erhitzen und Abkühlen nimmt z. B. die Trübung bei Erwärmen schon bei niedrigerer Temperatur ab als bei dem frischen Präparat. Weiterhin ist die Geschwindigkeit der Erhitzung und Abkühlung von Einfluß auf das Resultat. Es handelt sich hier um Beispiele der namentlich bei solvatisierten

¹⁾ E. Fouard, L'Etat coll. de l'amidon Laval 1911, S. 42ff.

²⁾ Ch. Dhéré, Journ. phys. path. gen. 18, 161 (1911).

Kolloiden so häufig anzutreffenden Erscheinungen der Nachwirkung oder Hysteresis

Analog wie bei der Gelatinierung treten auch bei der Quellung lufttrockener oder doch nur wenig wasserhaltiger Gallerten Trübungsphänomene auf. Derartige Erscheinungen sind zunächst wieder an Gelatine, und zwar sowohl an unreinen wie an weitgehend demineralisierten Präparaten beobachtet worden. So gibt z. B. O. Butschli¹⁾ an, daß trockene Gelatine, Eiweiß, Agar usw., beim Aufquellen in Wasser deutlich, wenn auch schwach weißlich trübe wird. Dies ist eine Beobachtung, die jederzeit, z. B. auch mit gewöhnlichen Leimtafeln bestätigt werden kann: die vorher durchsichtig gelb oder braun gefärbte Tafel ist nach den Quellen in reinem Wasser ausgesprochen schmutzig trüb. Noch deutlicher wird dieser Effekt, wenn man nur die eine Hälfte der Tafel etwa durch Eintauchen in ein halbgefülltes Glas quellen läßt, und dann den gequollenen mit dem nicht gequollenen Teil vergleicht. Bei reineren Gelatinesorten resp. bei dünnern Tafeln leistet eine schwarze Glasscheibe als Unterlage gute Dienste. Aber auch bei der reinsten Dhéreschen Gelatine tritt nach den Angaben dieses Autors deutlich eine Trübung beim Quellen des getrockneten Präparates ein.

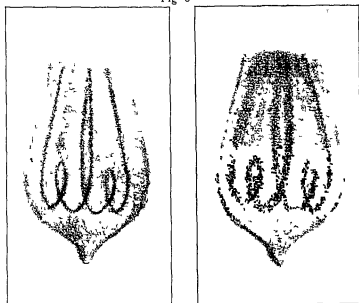
„Die demineralisierte Gelatine besitzt nach der Quellung bei 32° eine ausgesprochene Trübung, die sehr stark bei Abkühlung auf Zimmertemperatur wird. Auch bei gewöhnlicher und selbst bei niedriger Temperatur gequollene demineralisierte Gelatine besitzt eine leichte Trübung, die sich besonders bei starker Beleuchtung zeigt“ (Ch. Dhéré, l. c. 164). Was die Intensität dieser Trübung anbelangt, so entspricht dieselbe nach Dhéré der Trübung etwa eines 3proz. Gels bei Zimmertemperatur (siehe Tafel I). Indessen sind Gelatine-lösungen von 5% und weniger schon bei 30° flüssig, so daß, wie Dhéré sehr richtig bemerkt, zweifellos die Verteilung des Wassers in beiden Fällen nicht dieselbe sein kann.

Eine hübsche Demonstration der optischen Änderungen, die bei einem komplizierten Quellungs Vorgang stattfinden und die

¹⁾ O. Butschli, Verh. d. nat. med. Ver. Heidelberg N. F. 5, 43 usw., 1895. Über d. Bau quellbarer Körper. Abh. d. k. Ges. d. Wiss. Göttingen, 1896, S. 33.

— wenigstens in den ersten Quellungsstadien — wesentlich in einer Verstärkung der seitlichen Brechung, Spiegelung und Beugung des Lichtes bestehen, ist von M Samec¹⁾ gegeben worden. Beobachtet man eine Glühlampe, die in eine bei niedriger Temperatur ungequollene Stärkesuspension taucht, mit einer verkleinernden Linse, so erscheinen die Faden der Lampe in scharfen Konturen, wie es Fig 6 links zeigt. Läßt man nun

Fig 6



Veränderung der Trübung einer Stärkesuspension beim Quellen nach M Samec

Quellung eintreten, indem man z B auf 60° erwärmt, so erscheinen plötzlich die Glühlampenfadens wie angeschwollen, stark verbreitert und unscharf, wie Fig 6 rechts dies zeigt. Es findet mit andern Worten eine Vermehrung der seitlichen Zerstreuung durch Änderung sowohl des Dispersitätsgrades als auch des Brechungsvermögens²⁾, der Spiegelung und Abbeugung statt.

¹⁾ M Samec, Koll Beih 3, 129ff (1911)

²⁾ Das Brechungsvermögen eines quellenden Körpers gegenüber einem andern Medium nimmt stetig ab entsprechend dem Quellungsgrade (siehe Wo Ostwald, Grundr 1 Aufl 1909, S 371)

**6 Trübungserscheinungen
bei komplexen Emulsoiden
(konsistenten Fetten usw.).**

Weitere interessante Trübungserscheinungen, die eng mit den Vorgängen der Quellung und den reziproken der Entquellung verwandt sind, wurden von D Holde¹⁾ und U S Pickering²⁾ an synthetisch hergestellten Emulsionen resp Emulsoiden beobachtet. In beiden Fällen handelt es sich um äußerst disperse Emulsionen von Mineralölen in Seifenlösung, wobei als charakteristisch ein außerordentlich hoher Ölgehalt und eine nur kleine Wassermenge hervorzuheben ist. So enthalten z B die Holdeschen Systeme nie mehr als 7 % Wasser, in günstigen Fällen auch nur 0,75 %, und analog konnte U S Pickering eine Petroleumemulsion in Seifenwasser herstellen, die 99 % Öl enthielten. Man nennt derartige Gemische (speziell aus Mineralölen) konsistente Schmierfette resp Tovote- oder Staufferfette, und sie stellen trotz ihrer flüssigen Zusammensetzung Gebilde von einer derartigen Konsistenz dar, daß man sie ganz analog wie Gallerten mit dem Messer in formbeständige Würfel schneiden kann. Weiterhin sind sie so hochdispers, daß sie sogar im Ultramikroskop in der Regel nur einen undifferenzierbaren Lichtkegel ergeben (D Holde) und natürlich im gewöhnlichen Mikroskop völlig undifferenzierbar sind (U S Pickering).

Innerhalb des genannten Konzentrationsgebietes des Wassers von wenigen Prozenten zeigen sich nun folgende interessante Trübungserscheinungen. Bei einem von D Holde untersuchten Fett, welches 1 % Wasser enthielt, ist z B die Quecksilberkugel eines Thermometers innerhalb eines Glaschens von bestimmtem Durchmesser noch gut sichtbar, während sie bei dem gleichen nur 2 % Wasser enthaltenden Fett kaum noch erkennbar ist. Bei Erhöhung der Temperatur wird die Durchsicht in jedem Falle besser, besonders in der Nahe des „Tropfpunktes“ des Systems, was offenbar mit einer Verschlechterung des Emulsionszustandes zusammenhängt. Nach kurzer Aufbewahrung läßt sich oft bei den durch Wasserzusatz getrubten Fetten an den Rändern eine auffällige Erhöhung der Transparenz wahrnehmen. Ähnliches fand U S Pickering. Hielt er seine Systeme einige Zeit in gewöhn-

¹⁾ D Holde, Kolloid Zeitschr 8, 271 (1908)

²⁾ U S Pickering, Kolloid-Zeitschr 8, 11 (1910)

licher, d. h. noch feuchter Luft, so trat „eine auffallende Veränderung ein, die weißen undurchsichtigen Klumpen werden nahezu ganz klar und durchsichtig und zeigen nur eine schwache blaue Opaleszenz. Eine Prüfung unter der stärkeren Vergrößerung eines Mikroskops ließ keinerlei Struktur in dieser Gallerte erkennen. In Wasser gebracht, wird sie wieder undurchsichtig und bildet mit einem Überschuß von Wasser wieder eine gewöhnliche Emulsion. Es ist wahrscheinlich, daß die Veränderung dieser außerordentlich starken Emulsionen auf Verminderung des Wassergehaltes unter eine gewisse Grenze zurückzuführen ist, obwohl die Entziehung des gesamten Wassers, z. B. wenn man trockene Luft im Exsikkator einwirken läßt, die Emulsion gänzlich zerstört“ (U. S. Pickering, l. c.)

Es handelt sich also hier um Trübungen, die bei sehr konzentrierten Emulsoiden (Quellung lufttrockener Gallerten, Variationen des Wassergehaltes von Emulsoiden mit 99 % disperger Phase usw.) als Begleiterscheinungen von relativ geringfügigen Variationen im Gehalt an Dispersionsmittel auftreten. Allgemein gültig ist dabei die Regel, daß bei minimalem Wassergehalt die Systeme klar erscheinen, und daß durch geringe Vermehrungen des Dispersionsmittels die Trübung bis zu einem Maximum verstärkt wird. Dieser für eine maximale Trübung optimale Wassergehalt kann erreicht werden entweder dadurch, daß man fast trockene Systeme quellen läßt (z. B. Gelatine) resp. direkt mit mehr Wasser vermischt (siehe die Beispiele von D. Holde und U. S. Pickering), oder aber dadurch, daß man ein starker wasserhaltiges System bis zu einem bestimmten Grade austrocknen läßt. Auch hier läßt sich leicht die Überschreitung des Trübungsoptimums beobachten, wie die beginnende Transparenz an den Rändern beim Eintrocknen der beschriebenen Systeme (übrigens auch beim Eintrocknen einer gequollenen Gelatineplatte) deutlich zeigt.

Was die Erklärung des Auftretens dieser Trübungen anbetrifft, so liegt es nahe, die auf S. 21 angestellten und in Fig. 4 rechte Hälfte veranschaulichten Betrachtungen über ein theoretisches Trübungsmaximum bei sehr großen Konzentrationen heranzuziehen. Man kann mit andern Worten annehmen, daß hier die Lagerung der dispersen Phase (ganz abgesehen von

ihrem Dispersitätsgrade) eine derartig enge ist, daß die dazwischen befindlichen maschen-, netz- oder wabenförmigen Teile des Dispersionsmittels die Dimensionen erreichen, welche für ein Brechungs-, Spiegelungs- und Beugungsmaximum optimal sind. Bei sehr geringem Dispersionsmittelgehalt sind diese, von konkaven Kugelflächen ausgeschnittenen, unregelmäßigen Teilchen kleiner als die Lichtwellen, diesem Stadium entsprechen die „klaren“ trocknen resp. sehr wasserarmen Stadien. Bei Vermehrung des Dispersionsmittels wachsen (neben andern Vorgängen) auch die mit Dispersionsmittel erfüllten Zwischenräume, die Beugungsstrübung nimmt zu. Bei weiterer Vermehrung kommt der Punkt, an dem sowohl die Beugungsstrübung als auch die Brechungs- und Spiegelungsstrübung ihr Maximum hat, dieser Punkt entspricht dem Trübungsmaximum (siehe Fig. 4, rechte Hälfte). Bei weiterem Wachstum der mit dem Dispersionsmittel ausgefüllten Raumteile nimmt entsprechend dem nunmehrigen Vorherrschen der Beugungs- und Spiegelungsstrübung und ihren Gesetzen die Trübungsstärke wieder ab.

Wir werden in einem der folgenden Abschnitte Trübungserscheinungen bei Wasserung und Entwässerung von Gallerten kennen lernen, deren Erklärung auf einem anderen Prinzip beruht, insofern als dort das Auftreten von Gasblasen in bestimmten Stadien für die Trübung verantwortlich zu machen ist. Daß die bisher beschriebenen Vorgänge nicht in dieser Weise gedeutet werden können, geht unmittelbar z. B. aus dem Verhalten der Emulsioide von D. Holde und U. S. Pickering hervor. Diese Systeme sind von ihrer Herstellung her trüb, lassen aber mikro- und ultramikroskopisch in keiner Weise das Vorhandensein von Gasblaschen erkennen, ebensowenig wie beim Zerfließen bei starker Wasserentziehung in zwei grob oder gar nicht disperse Flüssigkeitsschichten. Auch bei Gelatinegallerten und -lösungen ist die Annahme von Gasblaschen, die zweimal bei mittleren und höchsten Konzentrationen am zahlreichsten und größten sein mußten, in keiner Weise durch das Experiment zu stützen.

**7 Trübungserscheinungen
beim Wasser- und Entwässer-
n von Emulsoiden**

Bei den bisher beschriebenen Trübungen scheinen insbesondere die Variationen einerseits des Dispersitätsgrades, andererseits der Konzentration für

den beobachteten Effekt verantwortlich zu sein. Im folgenden sei auf Trübungsphanomene eingegangen, bei denen in besonders hervorragendem Maße Änderungen der Brechungskoeffizienten von disperser Phase und Dispersionsmittel eine Rolle spielen, wenn schon keineswegs die Mitwirkung speziell von Dispersitätsvariationen dabei ausgeschlossen ist. Im Gegenteil treten diese Trübungseffekte häufig auch hier gleichzeitig mit sehr radikalen Zustandsänderungen z. B. Koagulationsprozessen auf.

So trüben sich z. B. sehr stark praktisch alle Emulsoide, viele molekular-disperse Systeme und auch einige Suspensioide, wenn man ihnen wasserentziehende Flüssigkeiten wie Alkohole, Azeton, bei geeigneten Kolloidkonzentrationen (z. B. bei Gallerten) auch Äther usw. zusetzt. Dasselbe gilt für die Koagulationen bei Zusatz z. B. von Neutralsalzen. Ja man pflegt besonders bei mehr qualitativen Untersuchungen verschiedene Grade der Trübung (schwache Trübung, „Opaleszenz“, milchige, dicke Trübung usw.) als Kennzeichen verschieden weitgehender Koagulationsprozesse anzugeben. Wie der Verlauf dieser Vorgänge deutlich zeigt, findet hierbei u. a. eine Dehydratation der dispersen Phase statt, das Koagulum besteht aus einer je nach den Fallungsbedingungen verschieden wasserreichen Phase, die jedoch stets wasserärmer ist als in unkoaguliertem Zustande. Gleichzeitig mit dieser Konzentrationserhöhung in der dispersen Phase oder auch im Dispersionsmittel (siehe weiter unten) verändert sich der Brechungskoeffizient der betreffenden Phase, mit dem Resultat, daß der Unterschied im Brechungsvermögen beider Phasen beträchtlich zunimmt. Auf diese Weise können z. B. Strukturen sichtbar gemacht (fixiert, differenziert) werden, ohne daß dabei eine gleichzeitige wesentliche Verringerung des Dispersitätsgrades eintreten muß. Praktisch scheinen allerdings alle derartige Differenzierungen durch Dehydratationsmittel von einer Abnahme des Dispersitätsgrades begleitet zu werden (siehe hierzu weiter unten).

Obgleich diese Trübungen bei mäßiger Dehydratation von Kolloiden ungemein häufig beobachtet worden sind, so fehlen doch systematische, speziell quantitative Untersuchungen über die Abhängigkeit der Trübungsstärke von den in Frage kommenden Faktoren. Allgemeinere Schlüsse lassen sich

aus der Fülle von Einzelbeobachtungen kaum entnehmen¹⁾ Höchstens kann hervorgehoben werden, daß einerseits die Trübungsstärke rasch zuzunehmen pflegt bei bestimmten kritischen Alkoholkonzentrationen (z B bei 75 % Alkohol und Kasein, T B Robertson), sowie daß ganz allgemein auch diese Trübungen zeitlich variabel sind und insbesondere häufig sich, wie schon oben (S 22 ff) erwähnt, mit der Zeit verstärken

Besonders intensive Trübungen durch Entstehung einer dispersen Gasphase treten auf, wenn man z B durch Alkohol entwässerte Gallerten unter die Luftpumpe bringt Wie O Bütschli²⁾ an Eiweiß-, Gelatine-, Agargallerten, ferner auch an Knorpel, Medusengallerten usw zeigte, nehmen diese Systeme dann eine kreideweiße Farbe an Noch bessere Resultate erzielt man, wenn man behufs intensiverer Vortrocknung die betreffenden Stücke vorher aus dem Alkohol in Xylol oder Chloroform überführt Auch durch Einlegen erstarrter Gelatinegallerte (10 bis 50 %) in Äther und nachherige Behandlung unter der Luftpumpe erhält man ganz weiße Systeme, die ihre Farbe vortrefflich erhalten, falls man sie nachher noch im Warmeschrank völlig trocknet

8 Trübungen in Kieselsäuregele

Die bekanntesten und am eingehendsten untersuchten Trübungsphänomene, die bei Variationen des Wassergehaltes von Gallerten auftreten, zeigen verschiedene Präparate von kolloider Kieselsäure Die ausführlichsten Untersuchungen über diese Erscheinungen verdanken wir O Bütschli³⁾ und insbesondere J M

¹⁾ Über Trübungserscheinungen bei der Dehydratation von Proteinsolen mittels Alkohol siehe z B T B Robertson, Physik Chem der Proteine, Dresden 1911, S 226ff, 302 usw (speziell Kasein), daselbst weitere Literatur Ferner sind u a von O Bütschli (Unters über Strukturen, Leipzig 1888) zahlreiche qualitative Beobachtungen über Trübungen infolge von Dehydratation sowohl an flüssigen Solen (Gummi, β -Gelatine-, Eiweiß-, Stärke usw -lösungen), als auch an zahlreichen Gallerten (organischen, anorganischen, natürlichen und „künstlichen“) angestellt worden, die sich auszugsweise nicht wiedergeben lassen

²⁾ O Bütschli, Verh. nat Ver Heidelberg, N F 5, 4 Heft 1895, Unters über Strukturen, Leipzig 1898 usw

³⁾ O Bütschli, Unters über Strukturen, Leipzig 1898, S 81ff,

van Bemmelen¹⁾ Zunächst sei an der Hand der systematischen Untersuchungen des letzteren Forschers die fragliche Erscheinung näher beschrieben²⁾

Entwässert man ein durch Salzsäure aus Wasserglas abgeschiedenes und daher noch stark wasserhaltiges Kieselsauregel über Schwefelsäure, so tritt in der Regel bei einem Verhältnis von ca 15 bis 3 Mol Wasser auf 1 Mol Kieselsäure (also bei einem Wassergehalt des Systems von ca 30—55 %) ein „Umschlag“ auf³⁾ Das vorher wasserklare oder doch nur wenig getrubte Gel fängt, sowie es in das genannte Konzentrationsgebiet kommt, an „trübe zu werden, erst blau opalisierend — —, dann weiß mit Porzellanlanz, dann opak-weiß (kreideweiß) ohne Glanz“ — Bei weiterem Entwässern verschwindet allmählich die Trübung auf dieselbe Weise, wie sie entstanden ist Das Gel wird erst porzellanartig, dann blau opalisierend, dann allmählich wieder glashell und homogen und bleibt so bis zur ganzlichen Entwässerung — Der Gehalt und Druck (des Wasserdampfes), bei welchem diese Erscheinung stattfindet, hängt von der Bereitungsart des Gels, von dem Alter desselben, von der Geschwindigkeit der Entwässerung ab und zeigt außerdem noch eine gewisse Labilität (was beweist, daß noch andere Faktoren Einfluß üben) (J M van Bemmelen, l c, S 207) Die Wirkungsweise der genannten Faktoren ist folgende

Ein aus verdünnter Wasserglaslösung hergestelltes und daher anfänglich auch starker wasserhaltiges Gel zeigt den Umschlag später bei der Entwässerung, d h bei einem

377ff, Unters u d Mikrostruktur künstl u natürl Kieselsauregalerten, Verh d naturw-med Vereins Heidelberg N F 6 (1900), 294ff

¹⁾ J M van Bemmelen, Die Absorption Ges Abhandl Dresden 1910, S 194, 196, 205, 277, 309, 319, 321, 334, 524—526 usw

²⁾ Die wichtigsten weiteren Arbeiten über die optischen Erscheinungen an künstlichen Kieselsauregelen sind Ebelmen, Ann chim et phys (III) 16 (1848), Journ prakt Chem 59, 1 (1853), O Maschke, Z d D geolog Ges 1855, S 434, Poggendorfs Ann 221, 549 (1872), 222, 90 (1872), A Famintzin, Bull Ac sc St Petersburg, 29, 414 (1884), R Zsigmondy, Z f anorg Chem 71, 356 (1911), W Bachmann, ibid 73, 125 (1912)

³⁾ Auch O Maschke (l c) gibt ca 44 % als den Wassergehalt an, bei dem der optische Umschlag eintritt

niedrigeren Wassergehalt als ein aus konzentriertem Wasserglas hergestelltes Gel. So liegt z. B. bei einem Gel von 115 Mol H_2O Anfangsgehalt der Umschlagspunkt bei 5–6 mm Dampfdruck = 14–16 Mol H_2O , bei einem aus konzentrierterem Wasserglas mit 95 Mol H_2O Wassergehalt hergestellten Gel dagegen bei 6–65 mm Dampfdruck, d. h. bei einem Wassergehalt schon von 16–18 Mol¹⁾. Der Umschlagspunkt liegt ferner um so tiefer (bei einem um so kleineren Wassergehalt), je schneller die Entwässerung vor sich geht. Während z. B. ein Gel bei schneller Entwässerung seinen Umschlagspunkt bei 45–5 mm Dampfdruck (= 12–13 Mol H_2O) hat, tritt die Trübung bei einer andern Probe desselben Gels, die nur langsam entwässert worden ist, bei einem Dampfdruck von 5–6 mm (= 14–16 Mol H_2O) auf²⁾. Je älter ein Gel ist, um so höher liegt der Umschlagspunkt. Ein Gel zeigte frisch z. B. den Umschlagspunkt bei 12–18 Mol H_2O , nach 14½ Monaten jedoch schon bei einem Wassergehalt von 19–21 Mol H_2O ³⁾. In einem andern Falle lag der Umschlagspunkt des frischen Gels bei 14–18 Mol H_2O , eines andern 1 Jahr alten Gels dagegen schon bei 3–35 Mol H_2O . Die Trübungserscheinung verschwindet auch nicht nach kürzerem Erhitzen, speziell nach kurzem Glühen der Kieselsäure. Nur werden die Umschlagspunkte sehr wesentlich auf kleinere Wassergehalte herabgesetzt. Während bei einem frischen Gel der Umschlagspunkt z. B. bei 15–16 Mol H_2O liegt, tritt er nach ca. 2 Minuten Glühen erst bei 0,6–0,7 Mol H_2O auf⁴⁾. Bei längerem Glühen wird allerdings das Gel porzellanartig weiß und verliert dann mit der Fähigkeit größere Wassermengen zu binden auch diejenige, bei mittleren Wassergehalten trüb zu werden.

Auch beim Wiederwassern und nochmaligem Entwässern usw. entsteht diese Trübung, allerdings keineswegs stets bei demselben Wassergehalt, sondern je nach den Versuchsbedingungen speziell nach den Gehalten in verschiedenen Stadien

¹⁾ J. M. van Bemmelen, I c S 241, 289, es handelt sich um die Gele A_1 (4 und 3 Bereitung)

²⁾ J. M. van Bemmelen, I c S 241, Gel A_1 (4 Bereitung)

³⁾ I c S 216 und 217, Gel A_1

⁴⁾ I c S 215 und 239, Gel A_1 und Gel A

Das Eintreten der Trübung bei einem bestimmten Wassergehalt braucht selbst Zeit, so daß man bei konstantem Dampfdruck eine Zunahme, ein Maximum und unter Umständen sogar wieder die Abnahme der Trübung beachten kann. Ja es gelingt sogar bei sehr heftiger (schneller) Entwässerung zuweilen, den Trübungsvorgang praktisch zu unterdrücken, gleichsam zu überspringen. Umgekehrt kann man durch sehr langsames vorsichtiges Befeuchten eines relativ wasserarmen Gels ebenfalls das Auftreten der Trübung verhindern. Ganz allgemein zeigt dieses Phänomen in ausgesprochenstem Maße die Erscheinungen der Hysteresis, d. h. der zeitlichen Nachwirkung früher durchlaufener Änderungen sowie den Einfluß der Geschwindigkeit der betreffenden Einwirkung auf das Maß des hervorgerufenen Effektes.

Von Wichtigkeit für die Theorie dieser Erscheinungen ist das Verhalten des Volums und der Dichte während des Umschlags. Während das Volum beim Austrocknen stark wasserhaltiger Gele vor dem Umschlag stetig abnimmt, zeigt sich bemerkenswerterweise bei der Entwässerung vom Umschlag ab Konstanz des Volums. Bei der Trübung und der nachfolgenden Austrocknung bis zu einem Gehalt von ca. 0,2 Mol H_2O (= ca. 6% H_2O) ändert sich das äußere Volum praktisch gar nicht mehr. Umgekehrt findet auch beim Wassern eines lufttrocknen Stückes Kieselsäuregel und bei dem hierbei eintretenden Umschlag keine merkliche Volumvergrößerung statt. Die Dichte nimmt beim Entwässern zunächst stetig zu, erreicht während resp. kurz vor dem Umschlag aber ein Maximum, um dann, bei Konstanz des „Außenvolums“ des Gels wieder stetig abzunehmen. Auch bei der Wiederwasserung findet die analoge Variation statt. Belege für die wichtigsten dieser Tatsachen finden sich in nachstehender Tabelle 4, nach J. M. van Bemmelen¹⁾.

Zu erwähnen ist ferner, daß alle (nicht ausgegluhten) Kieselsäuregele bemerkenswert große Mengen von Luft eingeschlossen enthalten. Die Mehrzahl der Autoren (J. M. van Bemmelen, O. Butschli, H. Freundlich²⁾, R. Zsigmondy usw.) sind der Ansicht, daß diese Luft, wenigstens zum größeren

¹⁾ J. M. van Bemmelen, l. c. S. 364.

²⁾ H. Freundlich, Kapillarchemie (Leipzig 1909), 491.

Tab 4

Volum- und Dichteänderungen bei der Entwässerung
und Wiederwässerung von Kieselsäuregelen nach
J M van Bemmelen

Entwässerung

| Gel A ₁ (Nr 107c) | | | | Gel A ₁ (Nr 107b) | | | |
|---|--------------|-------------------------|--------------------------|---|----------------|-------------------------|--------------------------|
| Wasser- gehalt Mol H ₂ O | Volum ccm | Dichte ge- messen | Dichte be- rechnet | Wasser- gehalt Mol H ₂ O | Volumen ccm | Dichte ge- messen | Dichte be- rechnet |
| 122 00 | 29 00 | 1 00 | 1 015 | 121 00 | 21 00 | 1 00 | 1 01 |
| 75 7 | 18 2 | 1 02 | 1 023 | 18 0 | 3 4 | 1 05 | 1 092 |
| 45 2 | 11 00 | 1 04 | 1 039 | 2 5 | 0 7 | 1 44 | 1 440 |
| 23 2 | 4 9 | 1 08 | 1 088 | 2 08 | 0 6 | 1 53 | 1 50 |
| 11 3 | 3 0 | 1 14 | 1 142 | Der Umschlag fängt an | | | |
| 2 8 | 1 05 | 1 40 | 1 415 | 1 56 | 0 52 | 1 60 | 1 592 |
| 2 2 | 0 86 | 1 51 | 1 49 | Der Umschlag hat stattgefunden | | | |
| 1 7 | 0 75 | 1 58 | 1 56 | 0 85 | 0 52 | 1 37 | 1 763 |
| Der Umschlag hat stattgefunden | | | | 0 57 | 0 52 | 1 284 | 1 866 |
| 1 0 | 0 73 | 1 40 | 1 72 | 0 34 | 0 52 | 1 210 | 1 972 |
| 0 39 | 0 73 | 1 216 | 1 93 | 0 30 | 0 52 | 1 196 | 2 00 |
| 0 30 | 0 73 | 1 172 | 2 00 | | | | |

Wiederwässerung

| | | | | | | | |
|------|----------|-------|-------|------|----------|-------|-------|
| 1 03 | keine | 1 407 | 1 737 | 0 89 | keine | 1 39 | 1 752 |
| 1 3 | meßbare | 1 503 | 1 647 | 1 27 | meßbare | 1 513 | 1 650 |
| 1 63 | Änderung | 1 611 | 1 578 | 1 58 | Änderung | 1 615 | 1 585 |
| 1 69 | des | 1 716 | 1 524 | 1 92 | des | 1 727 | 1 527 |
| | Volumens | | | | Volumens | | |

Teil, in Form winziger Bläschen resp irgendwie gestalteter kontinuierlicher Volumina in Gel verteilt sind. Dem Verfasser erscheint es viel wahrscheinlicher (siehe auch weiter unten), daß diese Luft im Kieselsäuregel adsorbiert enthalten ist, analog der Adsorption von Gasen in andern Solen und Gelen (Eisenhydroxydsol, Hämoglobin usw., siehe Wo Ostwald, Grundr 1 Aufl 1909, S 169). Diese Luft tritt in Form von Bläschen aus, wenn man relativ konzentrierte Kieselsäuregele z B unter Wasser bringt, die Stücke sind um so lufthaltiger, je konzentrierter das Gel ist. Diese Erscheinung ist bisher so gedeutet worden, daß die angenommenen Luftbläschen durch das eintretende Wasser vertrieben werden. Nach der hier vertretenen Auffassung wurde es sich um Abgabe von adsorbierter Luft

handeln, von der natürlich in erster Annäherung ein um so größerer Betrag adsorbiert werden kann, je konzentrierter das adsorbierende Kolloid ist. Andererseits ist die von einem in freier Luft befindlichen Gelstück adsorbierte Luftmenge natürlich nicht im Gleichgewicht mit der Luftmenge, die z. B. im Wasser gelöst ist. Das Gelstück ist vielmehr gegenüber der geringen in Wasser gelösten Luftmenge übersättigt und muß einen Teil seiner adsorbierten Luftmenge abgeben, um so mehr, je konzentrierter und lufthaltiger es vorher gewesen ist.

Bemerkenswert ist ferner, daß die Trübung beim Austrocknen eines stark wasserhaltigen Gels nicht am Rande des Stückes, sondern innerhalb desselben, zuweilen an mehreren Stellen gleichzeitig, zuweilen auch gerade in der Mitte beginnt. Umgekehrt beginnt beim Wässern wasserarmer Gele die Trübung stets von außen resp. von der zuerst benetzten Oberfläche her.

Es ist von Interesse, daß nicht nur aus Wasserglas und Salzsäure oder durch Eintropfen von SiF_4 in Wasser hergestellte Kieselsäuregallerten, sondern auch natürlich auftretende Kieselsäuregele ganz analoge Trübungserscheinungen aufweisen. Zu diesen gehört insbesondere der Tabaschir¹⁾, ein Gel, das sich innerhalb der Röhren gewisser Bambusarten (an den Septen der Internodien) ausscheidet. Dieses im lufttrocknen Zustande fast durchsichtige oder durchscheinende Gel wird kreideweiß, wenn man einen Tropfen Wasser darauf bringt oder etwa das Stück mit der Zunge benetzt. Bringt man die Stücke völlig unter Wasser, so pflegen sie unter gelegentlich heftigem Luftaustritt zu zerspringen, gleichzeitig werden sie wieder durchsichtig oder doch durchscheinend. Ähnlich verhält sich auch das mineralische Kieselsäuregel Hydrophan usw.

¹⁾ Die wichtigsten Arbeiten über das optische Verhalten der Tabaschirs, Hydrophans usw. sind D. Brewster, Philos. Mag. 1819, II, 283; Schweiggers Journ. Chem. 29, 411 (1820), 52, 412 (1828), C. Christiansen, Poggendorfs Ann. 259, 298 (1885), 260, 439 (1885), F. Cohn, Cohns Beitr. z. Biologie d. Pflanz. 4, 365 (1887), J. M. van Bemmelen, l. c. S. 262, O. Butschli, l. c., insbesondere Verh. d. nat.-med. Ver. Heidelberg, N. F. 6, 294 (1900). Über Hydrophan vgl. insbesondere J. Schtschegljayew, Wiedem. Ann. 64, 325 (1898), 65, 745 (1898).

9 Theorie der Trübungen in Kieselsäuregallen

Die wahrscheinlichste Erklärung dieses merkwürdigen Verhaltens der Kieselsäuregalle ist dem Verfasser (bei nur teilweise Übereinstimmung mit den Ansichten von O. Maschke, O. Butschli, J. M. van Bemmelen, H. Freundlich, R. Zsigmondy usw.) die folgende Kieselsäuregallen besitzen (analog allen Gallen) eine Struktur, d. h. es finden sich periodisch im Raume Stellen verschiedener physikalischer Beschaffenheit, z. B. verschiedenen Wassergehaltes, entsprechend verschiedener Dichte, Brechung usw. Aus den außerordentlich eingehenden mikroskopischen Untersuchungen von O. Butschli (1 c), sowie den neueren ultramikroskopischen Versuchen von R. Zsigmondy und W. Bachmann (1 c) hat sich nun ergeben, daß zweierlei Strukturen verschiedener Größenordnung zu unterscheiden sind. Eine vorwiegend amikroskopische, d. h. auch unter dem Ultramikroskop nicht differenzierbare, vermutlich ziemlich hochdisperse Struktur, sowie eine grober disperse, die nach den Untersuchungen von O. Butschli einen wabenförmigen Bau besitzt¹⁾. Es handelt sich also bei den Kieselsäuregallen um polydisperse Systeme. Im besondern entwickelt sich die zweite, grober disperse Butschliche Struktur erst beim Entstehen der Gallen, während in dem flüssigen Kieselsäuresol vorwiegend nur die hochdisperse (amikroskopische) Struktur vorhanden ist. Bei der Gallenbildung tritt ein Teil der hochdispersen, stark hydratisierten Kieselsäureteilchen zusammen zu Netzen und schließlich zu wasserärmeren Wabenwänden, während das auf diese Weise stark verdünnte, übrig bleibende Kieselsäuresol die Maschen des Netzes resp. die Hohlräume der Waben füllt. Die Wabenwände sind für Wasser, Wasserdampf und Luft leicht, für andere nicht mit Wasser mischbare Flüssigkeiten wie Xylol usw. nur relativ schwierig durchgängig.

Beim Entwässern nun einer stark wasserhaltigen Kieselsäuregalle findet zunächst symmetrisch mit dem Wasserverlust eine starke Schrumpfung statt (siehe Tab. 4), bei gleichzeitiger Veränderung der mechanischen Eigenschaften der

¹⁾ Wegen Einzelheiten muß auf Kapitel 3 verwiesen werden, daselbst finden sich auch Mikro- und Ultramikrophotogramme von Kieselsäuregallen.

Gallerte Während bei einem Gehalt von 50—120 Mol H_2O die Flocken des Gels wieder selbsttätig bei Berührung zu einem Klumpen zusammenfließen, der sich allmählich der Form des Gefäßes anpaßt, läßt sich bei einem Gehalt von 30—40 Mol H_2O das Gel schon schneiden, bei ca 20 Mol ist es schon ziemlich steif, bei 12 Mol läßt es sich bereits fein reiben, doch klebt es dann noch am Glase an Bei 7–8 Mol H_2O verspringen mitunter die Stücke beim Zerkleinern im Mörser, und bei 6 Mol H_2O ist es zu einem feinen, augenscheinlich trockenem Pulver zerreibbar Beim Umschlag (also bei ca 1–3 Mol H_2O) bildet das Gel in der Regel ein äußerlich hartes, sprödes Glas

Das Vorhandensein dieser mechanischen Eigenschaft wenigstens äußerer Härte und Unelastizität erscheint von wesentlicher Bedeutung für das Auftreten des Umschlags Denn nun vermag bei weiterer Entwässerung das Gebilde nicht mehr entsprechend dem Wasserverlust zusammenzuschrumpfen, wenigstens nicht im ganzen Das Wasser im Innern des Gels wird eine Zugspannung oder einen sog negativen Druck¹⁾ erleiden, d h auf ein größeres Volumen auseinandergespannt werden, als ihm außerhalb des Gels zukame Diese bei weiterer Verdunstung des Wassers an der Oberfläche immer mehr zunehmende Spannung kann einen bestimmten Wert nicht überschreiten, ohne daß die Flüssigkeit unter gleichzeitiger Bildung einer Wasserdampfblase zerreißt²⁾ Da jede Wabenwand als die Ansatzfläche einer

¹⁾ Über negativen Druck in Flüssigkeiten siehe die Lehrbücher der Physik u physik Chemie, ferner die Monographie von J Meyer, Z Kenntnis d neg Druckes in Flüssigkeiten, Halle 1911 (Abh d D Bunsengesellschaft Nr 6)

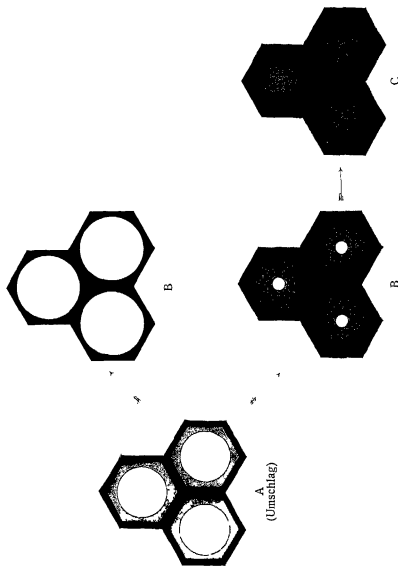
²⁾ Die bekannteste Demonstration der Existenz des negativen Druckes beruht auf einer analogen Erscheinung Füllt man ein dickwandiges Röhrchen möglichst voll mit Wasser, schmilzt es zu und löst die noch darin enthaltene Luftblase durch vorsichtiges Erwärmen, so daß das Röhrchen vollständig mit Wasser ausgefüllt ist, so kann man das System weitgehend abkühlen, ohne daß das Wasser das ihm bei niedriger Temperatur zukommende kleinere Volumen einnimmt Es wird mit andern Worten auf diese Weise gedehnt Schüttelt man es indessen in diesem Zustande oder kühlt man es zu weit ab, so schrumpft es plötzlich zu seinem normalen Volumen zusammen, unter gleichzeitiger Entwicklung einer vermutlich gleichzeitig Luft enthaltenden Wasserdampfblase (Berthelot 1850)

solchen Zugspannung wirkt, wird in jeder Wabe ein solches Bläschen Wasserdampf (vermutlich gemischt mit Luft) entstehen. Das System wandelt sich aus einem flüssig-festen resp. leichtflüssig-schwerflüssigen um in ein gasförmig-festes (resp. schwerflüssiges) Dispersoid. Der hierdurch geschaffene erhebliche Unterschied im Brechungs-, Reflexions- usw. Vermögen zwischen Wabenwand und -inhalt bewirkt das Auftreten der weißlichen Trübung.

Dem Umstand, daß die Trübung in der Mitte des Gels, nicht an der zuerst austrocknenden Oberfläche beginnt, entspricht zunächst die größere Zugspannung, die eine in der Mitte gelegene Wabe resp. Flüssigkeitsmenge durch die allseitige Beanspruchung erfährt, im Gegensatz zu den mehr einseitig gespannten Waben am Rande des Stückes. Sodann ist aber aus ähnlichen Gründen der Wabeninhalt in der Mitte als leichtflüssiger anzunehmen als am Rande, auch hierdurch wird das erste Auftreten einer Gasblase begünstigt. Die Tatsache, daß bei konstantem Dampfdruck und dementsprechend konstantem Durchschnittsgehalt an Wasser der ganze Trübungsprozeß gelegentlich sich abspielen kann, beruht wahrscheinlich ebenfalls auf dem verschiedenen Wassergehalt von Rand und Mitte und auf dem naturgemäß nicht plötzlich verlaufenden Ausgleich dieser Differenz. Für die Variationen der Lage des Umschlages (d. h. des zugeordneten Wassergehalts) mit der Herstellungsweise, dem Alter usw. des Gels, ist in erster Linie wiederum der Dispersitätsgrad verantwortlich zu machen. Bei Entstehung aus einem verdünnten Reaktionsgemische, ebenso bei schneller Gelbildung besitzen die Gele in der Regel eine hoher disperse Struktur (siehe z. B. Wo Ostwald, Grundr. 1. Aufl. S. 353 ff.). Die kleineren Waben vermögen aber wegen ihrer größeren spezifischen Ansatzfläche einen größeren negativen Druck auszuüben, anders ausgedrückt, kleinere Flüssigkeitsvolumina zerreißen viel schwieriger als größere¹⁾, und dementsprechend liegt der kritische Wassergehalt tiefer bei ihnen als bei größeren Dispersoiden. Ferner werden in der Regel alle Gele mit dem Alter grober dispers, entsprechend findet bei älteren Proben der

¹⁾ Analog der viel größeren Schwierigkeit kleine feste Körper zu zertrümmern als größere.

Fig 7
Schema zur Theorie der Trübung in Kieselsäuregelelen



Umschlag bei höherem Wassergehalt statt Analog wirkt Erhitzen Ebenfalls der allmählichen spontanen Vergröberung der Struktur entspricht der höhere Umschlag bei langsamer Entwässerung, bei schneller Entwässerung hat der Gel nicht Zeit in größerem Maße grober Dispers zu werden, der Umschlag findet noch in einem relativ hochdispersen Zustand statt usw

Von großer Wichtigkeit erscheinen nun die Vorgänge bei der weiteren Entwässerung nach dem Umschlag Nach der zunächst sehr plausiblen Erklärung von O Butschli, der sich J M van Bemmelen, H Freundlich u a anschließen, bleiben die Dampfblaschen bei weiterem Austrocknen nicht nur bestehen, sondern vergrößern sich kontinuierlich, so daß z B ein lufttrockenes Gel ein gasförmig-festes System darstellen würde Der großen Schwierigkeit, daß offenbar durch das weitere Wachstum der Bläschen (bei konstantem Gesamtvolum des Gels!) die optische Heterogenität nur immer größer werden kann, trotzdem gemäß obigen Angaben das Gel wieder klar wird, begegnen diese Forscher durch die Annahme, daß allmählich die Wabenwände so dünn werden, daß entsprechend den obigen Überlegungen auf S 19 ff nicht nur Beugungs- und Reflexions-, sondern auch die Beugungstrübung wieder abnimmt Nun durch räumliche Verstärkung der Wabenwände, gleichsam infolge einer Schale von flüssigem Sol entsteht die Trübung, wie beistehende Fig 7, Tafel II veranschaulicht¹⁾, bei weiterem Verdunsten dieser Flüssigkeitsschicht erlangen die Wabenwände sehr bald derartig dünne Dimensionen, daß nicht einmal eine merkliche Beugungstrübung entstehen kann (Fig 7, B)

Gegen diese, wie gesagt, anscheinend sehr plausible Erklärung lassen sich indessen verschiedene Einwände erheben Zunächst ist es, wie R Zsigmondy (l c) betont, sehr unwahrscheinlich, daß selbst Waben von den kleinen von O Butschli berechneten Dimensionen (Hohlraumchen von ca 1 μ , Wabenstärke ca 0 2 μ) keine Trübung hervorrufen, ja sogar im Ultramikroskop sich nicht deutlich heterogen erweisen sollten, namentlich da die Heterogenität kolloider, typisch ultramikro-

¹⁾ Tatsächlich hat O Butschli während des Umschlages mikroskopisch ohne besondere Kunstgriffe an rein wäßrigen Gelen die Wabenstruktur entstehen und wieder vergehen sehen

skopisch heterogener Systeme bei diesen Dimensionen erst beginnt. Dem kann man hinzufügen, daß selbst, wenn die Wabenwände noch dünner wären, doch wegen ihrer viel größeren flächenhaften Ausdehnung (in zwei Dimensionen) und des beträchtlichen Brechungsunterschiedes ($\text{SiO}_2 = 1.5$, Luft \approx ca 1.0003) eine Trübung zustande kommen mußte. Denn offenbar kann ja im Sinne dieser Theorie nur eine Dimension, die Wabenwand, unterhalb der Lichtwellenlänge liegende Werte annehmen. Ferner widerspricht dieser Auffassung die oben beschriebene Möglichkeit, bei sehr schneller Entwässerung die Trübung praktisch zu unterdrücken. Wenn der gaserfüllte Zustand das Endstadium darstellt, so ist nicht einzusehen, auf welche Weise das Zwischenstadium mit nicht minimalen Wabendimensionen der Beobachtung entgehen kann. Auch die anscheinend vollige Symmetrie im Wachsen und Verschwinden der Trübung¹⁾ spricht gegen diese Anschauung, man sollte wenigstens erwarten, daß das Abklingen der Trübung bei weiterer Entwässerung sehr viel langsamer verläuft, resp. sich auf ein größeres Intervall erstreckt als das Anwachsen desselben. Sodann ist das trockene Kieselsäuregel optisch, mechanisch usw. ganz außerordentlich ähnlich eingetrockneten organischen Emulsionen wie Gummi arabicum, Eiweiß, Gelatine usw. Man mußte auch für diese Gele eine analoge Beschaffenheit gasförmig-fest annehmen, wofür keinerlei Anhaltspunkte vorliegen. Ferner kennen wir nachweislich feste Schäume wie Bimstein, Laven usw., Systeme, die denen eingetrockneter Kieselsäure aber durchaus unähnlich sind. Weiterhin mußte auch die Dichte dieser luftgefüllten Gele in weit größerem Maße abnehmen als tatsächlich gefunden wurde, falls man nicht unwahrscheinlich weitgehende Kondensationen des betreffenden Gases annimmt. Wenn z. B. nach D. Brewster das Volumen der luftgefüllten Räume $\frac{3}{4}$ des ganzen beträgt, so mußte ein solches System insgesamt eine Dichte unter 1 haben (Dichte von $\text{SiO}_2 = 2.2$, von Luft bei Atmosphärendruck $= 0.0012$), es mußte auf Wasser schwimmen, was indessen keineswegs der Fall ist usw.

¹⁾ Hier waren quantitative Bestimmungen der Trübungsstärke von großem Werte

Als wahrscheinlichste Erklärung des weiteren Verlaufs nach dem Umschlag erscheint nun dem Verfasser folgende: Das Volum der Gasblaschen nimmt nach dem Umschlag nicht weiter zu, vielmehr wieder ab, und verschwindet vollständig, wenn das Gel wieder durchsichtig geworden ist. Die Ursachen für das Kleinerwerden der Blaschen sind diese: Wir haben oben angenommen, daß die Blaschen wesentlich aus Wasserdampf, höchstens unter Zuzusammensetzung von Luft, bestehen. Bei einer weiteren Verdampfung des Wassers aus dem ganzen System erscheint es nun selbstverständlich, daß das bereits in dampfförmigem Zustande befindliche Wasser leichter ausgetrieben resp. ausgesaugt werden kann als das vom Kolloid noch in flüssigem Zustande und in festerer Form absorbierte. Denn um letzteres Wasser zu verdampfen, muß nicht nur die gewöhnliche Verdampfungsarbeit geleistet werden, sondern eine Zusatzarbeit, die der Dampfdruckerniedrigung in kapillaren Räumen entspricht¹⁾. Auf diese Weise ist der in dem Gel schon gebildete Wasserdampf leichter entfernbar als das noch flüssige Wasser, die Blasen werden sich daher verkleinern. Hinzu kommt aber als besonders wesentlich der Umstand, daß, wie a. a. O. geschildert wurde²⁾, bei der Wasseraufnahme von Kolloiden eine Kontraktion, bei der Wasserabgabe entsprechend eine Dilatation des Gesamtsystems stattfinden kann. Bekanntlich kann diese Kontraktion unter Umständen so weit gehen, daß das Gesamtvolum nicht nur kleiner als nach der Mischungsregel, sondern absolut kleiner als die Summe der Anfangsvolumina von Gel und aufgenommenem Wasser ist. Analoges gilt für die Dilatationen umgekehrt beim Eintrocknen gequollener Kolloide. So dehnt sich z. B. die noch stark wasserhaltige lufttrockene Stärke nach den Messungen von H. Rodewald³⁾ um 73% aus, wenn sie über Schwefelsäure 16,33% ihres Gewichtes an Wasser verliert. Es erscheint kaum zweifelhaft, daß analoge Kontraktionen und Dilatationen auch beim Kieselsäuregel wie bei allen andern Gelen vorkommen wer-

¹⁾ Siehe hierüber die Lehrbücher der Physik, ferner R. Zsigmondy (l. c.)

²⁾ Wo Ostwald, Grundr. 3. Aufl. S. 149 ff.

³⁾ H. Rodewald, Z. f. physik. Chem. 24, 193 (1897).

den Da nun aber laut obigen Messungen das Außenvolum eines Kieselsäuregels nach dem Umschlag konstant bleibt, so kann diese Dilatation beim Austrocknen nun innerhalb des Dispersoids stattfinden. Die Wabenwände, die wir uns nach dem Wabenvolumen zu gequollen (hydratisiert) vorstellen müssen, desgleichen der noch leichtflüssigere, von der Gasblase an die Wand gedrangte Wabeninhalt erfahren beim weiteren Austrocknen eine Dilatation, die absolut um so größer sein muß, je wasserhaltiger die betreffenden Schichten anfanglich sind. Hierdurch werden ebenfalls die Gasblaschen verkleinert und ihr Verdampfen oder Wiederauflösen begünstigt. Schematisch ist dieser Vorgang in Fig. 7, untere Reihe dargestellt.

Mit diesem der Entstehung symmetrischen Verschwinden der Gasblaschen nimmt auch die optische Heterogenität wieder ab, und wir erhalten ein klares Gel, das sich von einem kurz vor dem Umschlag befindlichen insbesondere dadurch auszeichnet, daß es trotz eines geringeren Wassergehaltes infolge der inneren Dilatation eine geringere Dichte besitzt.

Mit weiterer Austrocknung nimmt auch, entsprechend der weiteren Dilatation, die Dichte stetig langsam ab (s. Tab. 4).

Bei der Wiederwasserung findet nun ebenfalls bis zum Umschlag keine Volumänderung, speziell keine Ausdehnung des ganzen Systems statt, trotzdem Wasser aufgenommen wird. Dies ist offenbar nur möglich, wenn zunächst eine gewaltige innere Kontraktion im System stattfindet, wie dies ja bei der Wasseraufnahme auch anderer Gele der Fall ist (siehe Grundr. I c 3. Aufl., S. 151 ff.). Dieselbe Annahme, die das Verhalten des Gels bei der Entwässerung nach dem Umschlag verständlich machte — die Annahme einer Dilatation über die arithmetisch berechnete Summe hinaus — erklärt auch das Auftreten des Umschlages bei der Wiederwasserung. Es findet umgekehrt eine Kontraktion insbesondere des flüssigen Wabeninhaltes bei zunehmendem Wassergehalt statt, die ein kleineres absolutes Volum von Gel und Wasser ergibt, analog dem Volumverlust von 73%, den eine über Schwefelsäure getrocknete Stärke umgekehrt beim Stehen an der Luft erleidet. Es entsteht ebenfalls eine Zugspannung im Innern jeder Wabe und ebenfalls zerreißt bei kritischer Spannung der Wabeninhalt unter Bildung einer Dampfblase.

Mit steigendem Wassergehalt nimmt der absolute Betrag der Kontraktion natürlich ab, der Wabenhohlraum füllt sich wieder unter gleichzeitiger Hydratation von Wabenwand und -inhalt usw.

Die allgemeine Tatsache, daß das Trübungsphanomen bei der Wasserung im allgemeinen weniger ausgesprochen ist als bei der Entwässerung, erklärt sich ungezwungen dadurch, daß bei der Wasserung auch das Wabengerüst Zeit hat, sich zu hydratisieren, damit aber weicher und nachgiebiger zu werden, d. h. eine für das Entstehen großer Zugspannungen ungünstigere Ansatzfläche abgibt. Die Möglichkeit, umgekehrt wie bei der Entwässerung, durch möglichst langsames, vorsichtiges Befeuchten die Trübung ganz zu überspringen, beruht augenscheinlich ebenfalls auf dieser gleichzeitigen Hydratisierung von Wabenwand und -inhalt und der auf diese Weise vermiedenen Entstehung größerer und insbesondere kritischer Zugspannungen — Für die Verschiebung des Umschlagpunktes beim Wassern infolge von Alter, Herstellungsweise usw. ist in ganz analoger Weise wie bei der Entwässerung die Variation von Dispersitätsgrad und Hydratation verantwortlich zu machen.

Es ergibt sich aus diesen Ausführungen, daß die adsorbierte Luftmenge keinen notwendigen Faktor für das Entstehen der Trübung darstellt, sondern sich nur gemäß der Konzentrationsfunktion der Adsorption über den ganzen Wasserungs- und Entwässerungsprozeß gleichsam darüber legt. Daß die Folgen dieser Verschiebung im Adsorptionsgleichgewicht z. B. durch Austreten von Luft in Wasser die Trübungerscheinungen beeinflussen, verstärken oder abschwächen können, soll hiermit nicht in Abrede gestellt werden. Dies gilt speziell für den Umschlag bei der Entwässerung. Daß aber das Austreten von Luftblasen nicht allein für das Trübungsphanomen verantwortlich gemacht werden kann, ergibt sich am deutlichsten daraus, daß das wasserarme Gel bei der Wasserung auch vor dem Umschlag schon Luftblasen hervortreten läßt, ja daß das Gel um so luftreicher zu sein scheint, je wasserärmer es ist. Es ist aber nicht einzusehen, warum erst bei dem Wassergehalt des Umschlagpunktes die Abscheidung der Luft die hochdisperse Form annehmen soll, die zum Trübungseffekt führt, nachdem schon in früheren

Entwässerungsstadien nicht geringere Luftmengen abgeschieden worden sind. Auch kann an dieser Stelle nicht etwa Luft von außen eintreten, wie dies gelegentlich bei dem Entwässerungsumschlag angenommen wurde, da die Erscheinung ja auch bei volligem Eintauchen unter Wasser stattfindet. Der Einwand, den z. B. H. Freundlich (l. c. S. 491) gegen die Möglichkeit der allmählichen Wiederfüllung des Wabeninhaltes beim Eintrocknen unterhalb des Umschlagspunktes erhebt, daß nämlich infolge des größeren Luftgehaltes in wasserärmeren Gelen eine Zusammenziehung des Wabeninhaltes nicht möglich wäre, gilt nur solange, als man die Luft als in abgegrenzten Volumina im Gel annimmt. Faßt man dagegen die Luft als adsorbiert auf, und schreibt ihr weiterhin keine integrierende Rolle für das Zustandekommen des Umschlages zu, so verschwindet die erwähnte theoretische Schwierigkeit vollkommen¹⁾.

10 Kritische Trübungen

Schon auf den vorangehenden Seiten ist mehrfach auf die interessanten Trübungserscheinungen aufmerksam gemacht worden, welche allgemein in den Anfangsstadien der Entmischung zweier molekular-dispers geloster Phasen auftreten. Wohl bei jeder Abscheidung (oder Neubildung) einer Phase wird ein hoch- und kolloid-disperses Stadium vor dem Zusammentritt zu zusammenhängenden größeren Volumina durchlaufen, und während dieses Stadiums treten Trübungsphänomene sehr verschiedener Intensität und Beständigkeit auf. Dies gilt z. B. für die Entmischung zweier gegenseitig gelöster Flüssigkeiten bei Überschreitung der Löslichkeitsgrenze infolge Temperatur- oder Konzentrationsvariation, bei der Abscheidung fester Phasen aus analogen Gründen, ferner aber vor und nach der Verflüssigung resp. Verdampfung eines Gases resp. einer Flüssigkeit, bei Systemen mit flüssigem, gasförmigem und festem Dispersionsmittel usw. Besonders ausgesprochen werden diese Trübungen in den sog. „kritischen Gebieten“, d. h. bei den Temperatur- und Konzentrationsgrenzen, bei denen die betref-

¹⁾ Eine weitere Diskussion der mannigfaltigen Ansichten verschiedener Forscher über die Theorie der Trübung in Kieselsäuregele wurde über den Rahmen dieses Buches hinausgehen.

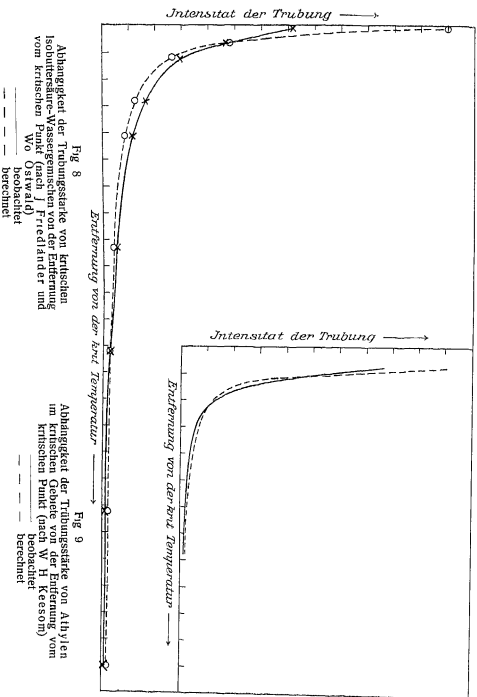
fenden Phasen unbegrenzt miteinander mischbar oder löslich werden, resp. bei denen die Eigenschaften von Dampf und Flüssigkeit kontinuierlich ineinander übergehen¹⁾. Handelt es sich um wesentlich farblose Systeme, so treten ganz dieselben weißlichen Trübungen mit vorangehenden „Opaleszenzerscheinungen“ auf, wie wir sie an typischen Emulsoiden kennen gelernt haben.

Von Einzelheiten dieser Trübungsphänomene wurde S. 25 die große zeitliche Beständigkeit, ferner S. 31 die Abhängigkeit der Trübungsstärke von der Konzentration (bei kritischen Flüssigkeitsgemischen), desgleichen S. 36 der allgemeine Verlauf der Trübungsstärke bei der Entmischung (Auftreten eines Trübungsmaximum usw.) besprochen. Die eingehendere Erörterung der reichhaltigen Literatur über diese Trübungsphänomene wurde hier zu weit führen²⁾. Nur folgende wichtige Punkte seien kurz zur allgemeinen Charakteristik dieser Erscheinungen erörtert.

¹⁾ Näheres über die Definition der kritischen Gebiete, siehe z. B. Wilh. Ostwald, *Grundr. d. allgem. Chemie*, Dresden 1909, 4. Aufl. S. 336ff.

²⁾ Die wichtigsten experimentellen Arbeiten über kritische Flüssigkeitstrübungen sind: F. Guthrie, *Phil. Mag.* (5), 18, 30, 504 (1884); Wilh. Ostwald, *Lehrb.* 2. Aufl. II, 2, S. 666ff.; V. Rothmund, *Z. f. physik. Chem.* 26, 446 (1898), 63, 54 (1908); J. Friedländer, *ibid.* 38, 385 (1901); D. Konowalow, *Ann. d. Physik* 10, 360 (1903), 12, 1160 (1903); *Journ. chim. phys.* 5, 8 (1907); Chr. Fuchtbauer, *Z. f. physik. Chem.* 48, 552 (1904); G. Antonow, *Journ. Chim. phys.* 5, 364, 372 (1907); D. E. Tsakalatos, *Z. f. physik. Chem.* 68, 32 (1910); A. Schukarew, *ibid.* 71, 90 (1910); J. Timmermans, *ibid.* 58, 129 (1907); C. Benedicks, *Koll.-Zeitschr.* 7, 290 (1910), bez. Theorie besonders Wilh. Ostwald, *l. c.*; V. Rothmund, *l. c.*; F. G. Donnan, *Z. f. physik. Chem.* 31, 48 (1899), 46, 197 (1903); M. von Smoluchowski, *Ann. d. Physik* 25, 205 (1908); A. Einstein, *ibid.* 33, 1275 (1910); Wo. Ostwald, *ibid.* 36, 848 (1911) usw.

Aus der großen Literatur über die optischen Eigentümlichkeiten von homogenen Flüssigkeiten in der Nähe des kritischen Punktes seien folgende Arbeiten hervorgehoben: M. Avenarius, *Ann. Phys. Chim.* 151, 306 (1874); Wilh. Ostwald, *Lehrb.* 2. Aufl. II, 2, S. 684 (1896ff.); M. Altschul, *Z. f. physik. Chem.* 11, 578 (1893); K. von Wesendonck, *Naturw. Rundschau* 9, 210 (1894), 22, 145 (1907); *Veh. d. D. physik. Ges.* 10, 483 (1908); D. Konowalow, *Ann. d. Phys.* 10, 360 (1903); F. G. Donnan, *Chem. News* 90, 139 (1904);



Wie erwähnt, nimmt die Stärke der Trübung zu mit der Annäherung an den kritischen Punkt, sowohl bei einer Flüssigkeit im kritischen Verdampfungsgebiet als auch bei einem kritischen Flüssigkeitsgemisch M von Smoluchowski (1 c) hat nun eine quantitative Gesetzmäßigkeit theoretisch abgeleitet, welche diese Zunahme mit dem Abstand der Beobachtungstemperatur von der kritischen verknüpft. Bezeichnet t die Trübungsstärke, T die entsprechende Beobachtungstemperatur und T_k die kritische Temperatur, so gilt die Gleichung

$$t (T - T_k) = \text{Konst}$$

Die Trübungsstärke ist mit andern Worten einfach umgekehrt proportional dem Abstand der Beobachtungstemperatur von der kritischen

Von W H Keesom (1 c) ist nun für die kritische Trübung des Äthylens (also einer homogenen Flüssigkeit im kritischen Verdampfungsgebiet), und von Wo Ostwald (1 c) für die Trübung kritischer Flüssigkeitsgemische (Isobuttersäure-Wasser, Versuche von J Friedlander, 1 c) gezeigt worden, daß dieses Gesetz in erster Annäherung wirklich zutrifft. Fig 8 und 9 zeigen dies graphisch, die gestrichelten Kurven geben die berechneten, die ausgezogenen die beobachteten Werte wieder. Die Art der Abweichungen ist in beiden Fällen bis in die Einzelheiten fast identisch. Insbesondere ergibt sich in beiden Fällen eine Ungültigkeit der Formel in unmittelbarer Nähe des kritischen Punktes, hier sind die beobachteten Werte stets kleiner als die berechneten. Allerdings ist zu beachten, daß hier auch der Anstieg der Kurven außerordentlich steil ist, so daß ein nur kleiner Fehler in der Temperaturbestimmung oder in der Einstellung der Temperatur usw schon eine große Differenz in der Lage der Punkte ausmacht. Wegen weiterer Einzelheiten vgl die zitierten Originalarbeiten.

M Travers und F Usher, *Z f physik Chem* 57, 365 (1906), S Young, *Proc Roy Soc* 78, 262 (1906), V Rothmund, *Z f physik Chem* 63, 54 (1908), F B Young, *Phil Mag* (6) 20, 793 (1910), W H Keesom, *Ann d Phys* 35, 591 (1911), S B Schryver, *Koll-Zeitschr* 8, 234 (1911) usw. Weitere Literatur über experimentelle Einzelheiten findet sich in der ausgezeichneten Zusammenfassung von J P Kuenen, *Die Zustandsvergleiche usw* Braunschweig 1907, S 34ff. Von neueren theoretischen Arbeiten über die „Natur der kritischen Trübung“ vgl insbesondere M von Smoluchowski, *Ann d Phys* 25, 205 (1908), A Einstein, *ibid* 33, 1275 (1910).

Sodann ist ebenfalls auf S 36 schon angedeutet worden, daß auch die kritische Trubung speziell von Flüssigkeitsgemischen, analog der Trubung anderer disperser Systeme, durch Zusätze beeinflusst werden kann. Genauere Untersuchungen über diesen Einfluß sind insbesondere von V Rothmund (1 c 1908) angestellt worden. Als Maß diente die durch Vergleich mit einem Satz getrubter Gläser bestimmte Trubungsstärke im gleichen Temperaturabstand von der Sättigungstemperatur (siehe vorangehenden Abschnitt). Allgemein ergab sich an kritischen Buttersäure-Wassergemischen, daß in der Regel durch Zusätze die Intensität der kritischen Trubung vermindert wird. Unter Umständen ist diese Herabsetzung so stark, daß praktisch überhaupt keine deutliche Trubung mehr auftritt, resp. das System sich, ohne meßbare Zeit in dem hochdispersen Zustand zu verweilen, sofort grobdispers entmischt. Am deutlichsten zeigt sich dies bei einem Zusatz von 15 Mol NaCl, 2 Mol KCl, 2 Mol KBr, 2 Mol HCl und 2 Mol Traubenzucker. Es erweisen sich also sowohl Elektrolyte wie Niehtelektrolyte wirksam. Bei verdünnteren Lösungen dieser Stoffe sowie bei anderen Salzen und Säuren ist die Trubung zum mindesten überall vermindert. Die einzige bisher gefundene Ausnahme macht das Naphthalin, das allerdings praktisch nur in Buttersäure, nicht im Wasser löslich ist, es verstärkt die Trubung. Charakteristisch ist ferner der Umstand, daß erst relativ große Konzentrationen der zugesetzten Stoffe die Wirkung hervorbringen, sowie daß elektrische Einflüsse (stärkere Wirkung mehrwertiger Ionen usw.) nicht zu beobachten sind.

Das geschilderte Verhalten der Zusätze ist nun, worauf hier nur kurz hingewiesen werden kann, durchaus im Einklang mit den koagulierenden resp. dispersitätsverringenden Einflüssen von Zusätzen auf ausgesprochen solvatisierte, emulsioide Kolloide¹⁾. Allerdings entsprechen die Variationen der kritischen Trubungsstärke infolge von Zusätzen nicht streng Koagulationsvorgängen. Es handelt sich nämlich hier nicht um Dispersitätsverringernngen schon vorhandener kolloid-

¹⁾ Freilich nicht im Einklang mit dem Verhalten der Suspensionskolloide, das bisher vorwiegend zu einem, erwartungsgemäß negativ ausfallendem Vergleich herangezogen wurde (siehe V Rothmund, 1 c).

disperser Systeme — wenigstens nicht in erster Linie — sondern zunächst um das Herausschieben der Bildung solcher Dispersoide aus molekulardispersen Systemen. Verhindert kann das Auftreten eines solchen Stadiums nie völlig werden, da notgedrungen jede derartige Abscheidung über ein kolloides Dispersitätsgebiet führen muß, ehe die makroheterogene Phasentrennung erfolgt. Wohl aber können durch derartige Zusätze sowohl das Erscheinen des kolloiddispersen Stadiums hinausgeschoben, als auch insbesondere die Existenzdauer abgekürzt und eine gute Ausbildung desselben verhindert werden. Wir haben hier also mehrere parallele Wirkungen der Zusätze auf die Intensität, Dauer und Lage der kritischen Trübung zu unterscheiden, von denen nur eine völlig mit der Koagulation bereits existenter emulsoider Kolloide unmittelbar verglichen werden kann —

Anhangsweise sei noch kurz auf die uberaus interessanten Trübungsphanomene an kristallinen Flüssigkeiten hingewiesen¹⁾. Da es sich hier in vielen Fällen zweifellos um Dispersoide kolloiden Dispersitätsgrades handelt²⁾, wäre von vornherein eine Diskussion dieser Erscheinungen hier wohl am Platze. Indessen ist diese Auffassung noch so neu und wenig entwickelt worden, daß die ganz beträchtliche Arbeit der Sichtung und Diskussion der Tatsachen von dispersoid-chemischem Standpunkt aus noch zu leisten ist.



§ 4. Spezielles über Trübungserscheinungen metallischer Dispersoide

1. Selbstliche Strahlung bei Metallsolen. Allgemeines

Auch Dispersoide mit Eigenfärbung können bekanntlich getrübt sein, wie etwa die „milchige“ Beschaffenheit

¹⁾ Aus der uberaus reichhaltigen Literatur über kristallinische Flüssigkeiten usw. seien die Hauptwerke angeführt: O. Lehmann, *Flüssige Kristalle u. kristalline Flüssigkeiten*, Leipzig 1904 (Hauptwerk), die neue Welt der flüssigen Kristalle, Leipzig 1911 (kürzerer und neuerer Überblick). Ferner R. Schenk, *Kristalline Flüssigkeiten*, (Leipzig 1905), ders. Bericht u. d. neuern Untersuchungen an kristallinen Flüssigkeiten, *Jahrb. f. Radioaktivität* 6, 572 (1909).

²⁾ Siehe z. B. P. P. von Weimarn, *Koll.-Zeitschr.* 8, 166 (1908), 4, 59 (1909), G. Wulff, *Z. f. Kristallogr.* 46, 261 (190), Ann. d.

vieler anorganischer Suspensioide (kolloider Schwefel, kolloides Antimon- und Arsensulfid usw.) dartut. Insbesondere zeigen auch Metallsole, speziell solche größeren Dispersitätsgrades, Trübungsphänomene, die mit den verschiedensten Namen „Metallschimmer“, „Oberflächenschimmer“¹⁾, „Bronzeschimmer“, „Seidenglanz“, „Lisieren“ usw. in der Literatur bezeichnet werden. In allen diesen Fällen handelt es sich um echte Trübungen in dem oben S. 6 strenger definierten Sinne um seitliche Ausstrahlung eines Teiles des eintretenden Lichtes. Qualitativ erkennt man diese Erscheinung am besten, indem man sich mit dem Rücken zur Lichtquelle z. B. zum Fenster stellt und dann das zu untersuchende Sol etwas seitlich vor einen dunkeln, möglichst schwarzen Hintergrund hält, wenn man, mit andern Worten, das Dispersoid „in Aufsicht“ betrachtet²⁾. Durch diese Anordnung wird die Eigenfärbung des Sols weitgehend ausgeschaltet, während die seitlich gebrochenen reflektierten und gebeugten Strahlen nun ungestört zum Vorschein kommen können. Der „Seidenglanz“ erscheint am auffälligsten bei Bewegung der Flüssigkeit, speziell beim langsamen Umrühren desselben mit einem Glasstab. Er beruht auf der gleichartigen räumlichen Orientierung und entsprechend gleichsinnigen Änderung des ausgestrahlten Lichtes von vorwiegend kristallinen resp. wenigstens anisodimensionalen Teilchen.

Die Trübungserscheinungen in Metallsolen beanspruchen von vornherein ein besonderes Interesse wegen der abnormen

Physik [4] 85, 182 (1911), F. Stumpf, Physik. Zetschr. 11, 780 (1910), Wo. Ostwald, Koll.-Zetschr. 8, 269 (1911), H. Descha, Z. f. Kristallogr. 50, 24 (1911), E. Bose, Physik. Zetschr. 12, 60 (1911), dieselbst frühere Arbeiten desselb. Verf., vgl. ferner die Untersuchung von D. Vorländer, Ber. d. d. Chem. Ges. 40, 1966 (1907), gemäß der durch Mischung nicht kristallinisch flüssiger Substanzen kristallinische Systeme entstehen können.

¹⁾ Dieser Name gilt nicht für die Beschaffenheit der äußern makroskopischen Grenzfläche des Systems, sondern ist eine Übertragung der anderswo an dünnen Hautchen beobachteten Farberscheinungen auf die innere Oberfläche zwischen disperser Phase und Dispersionsmittel, z. B. bei Betrachtung durch die Gefäßwand.

²⁾ Noch besser freilich kommt die Trübung bei scharf einseitiger Belichtung, z. B. durch den Strahl einer Projektionslampe in dunkeln Räume zum Vorschein (siehe Kap. 3, Tyndallphänomen).

allgemeinen optischen Eigenschaften der Metalle. Was zunächst die Brechung des Lichtes in Metallen anbelangt, so wissen wir seit den Untersuchungen von A. Kundt¹⁾, daß höchst interessanterweise das Licht in einigen Metallen nicht nur schwächer gebrochen wird als z. B. durch Wasser, sondern daß der Brechungskoeffizient n sogar kleiner als 1 ist. Nachfolgende Tab. 5 gibt einige solcher Werte für den Brechungskoeffizienten dünner Metallschichten für rote, gelbe und braune Strahlen.

Tab. 5

Brechungskoeffizienten einiger Metalle nach A. Kundt, Du Bois und H. Rubens

| Metall | Roter Strahl | | Gelber Strahl | | Blauer Strahl | |
|--------|---------------|-------------|---------------|-------------|---------------|-------------|
| | n | $n_d - n_m$ | n | $n_d - n_m$ | n | $n_d - n_m$ |
| Silber | — | — | 0.27 (— 1.06) | — | — | — |
| Gold | 0.38 (— 0.95) | — | 0.58 (— 0.75) | — | 1.00 (— 0.33) | — |
| Kupfer | 0.45 (— 0.88) | — | 0.65 (— 0.68) | — | 0.95 (— 0.38) | — |
| Platin | 1.76 (+ 0.43) | — | 1.64 (+ 0.31) | — | 1.44 (+ 0.11) | — |
| Eisen | 1.81 (+ 0.48) | — | 1.73 (+ 0.40) | — | 1.52 (+ 0.19) | — |
| Nickel | 2.17 (+ 0.84) | — | 2.01 (+ 0.68) | — | 1.85 (+ 0.52) | — |
| Wismut | 2.61 (+ 1.28) | — | 2.26 (+ 0.93) | — | 2.13 (+ 0.80) | — |
| Kobalt | 3.10 (+ 1.77) | — | 2.76 (+ 1.43) | — | 2.39 (+ 1.06) | — |

Für metallisches Natrium fand P. Drude²⁾ gar den Wert von 0.0045. Auf der andern Seite besitzen Nickel, Wismut und Kobalt ein außerordentlich starkes Lichtbrechungsvermögen, das beim Kobalt sogar beträchtlich über dasjenige des Diamanten ($n = 2.487$ für gelbes Licht) hinausgeht. Noch größer ist schließlich der Brechungskoeffizient des Selen, der mit $n = 3.14$ (für $\lambda = 0.50$, grün) den höchsten bisher für sichtbare Strahlen überhaupt gemessenen Brechungsindex darstellt³⁾.

¹⁾ A. Kundt, Wiedemanns Ann. 34, 469 (188), 36, 324 (1889), siehe auch die zusammenfassende Darstellung in O. D. Chwolson, Lehrb. d. Physik 2, S. 398 (1904).

²⁾ Siehe O. D. Chwolson, l. c. S. 400.

³⁾ R. W. Wood, Phil. Mag. (5) 46, 380 (1898).

Ebenfalls einiges Interesse besitzt in diesem Zusammenhang das Reflexionsvermögen der Metalle, das bekanntlich bei einigen derselben, z B beim Silber, außerordentlich groß ist. Folgende Tabelle 6 gibt einige Beispiele im sichtbaren Spektrum nach den Messungen von E Hagen und H Rubens¹⁾. R ist dabei die Prozentzahl der reflektierten Strahlen.

Tab 6
Reflexionsvermögen einiger Metalle
nach E Hagen und H Rubens

| Wellenlänge | Silber | Gold | Kupfer | Platin | Nickel |
|-----------------|--------|------|--------|--------|--------|
| 0 450 (violett) | 90 5 | 33 1 | 37 0 | 54 7 | 59 4 |
| 0 500 (grün) | 91 3 | 47 0 | 43 7 | 58 4 | 60 8 |
| 0 600 (orange) | 92 6 | 84 9 | 71 8 | 64 2 | 64 9 |
| 0 700 (rot) | 94 6 | 92 3 | 83 4 | 69 0 | 68 8 |

Silber ist also ausgezeichnet durch ein außerordentlich hohes Reflexionsvermögen für alle sichtbaren Strahlen, während die Reflexion bei Gold und Kupfer klein ist für violettes und blaues Licht, dagegen stark ansteigt für gelbes und rotes. Bei Platin und Nickel nimmt das Reflexionsvermögen zwar im gleichen Sinne, aber sehr viel weniger zu.

Beim Vergleich nun von Brechungskoeffizient und Reflexionsvermögen muß statt des einfachen Brechungsindex die Brechungsdifferenz mit einem gegebenen Medium, z B Wasser ($n = 1.33$), in Betracht gezogen werden. Diese ist in Tabelle 5 in Klammern beigefügt worden, sie ist bei Brechungskoeffizienten unter dem des Wassers negativ, bei höheren Indices positiv. Es zeigt sich, daß entsprechend dem oben angeführten allgemeinen Zusammenhang zwischen Brechung und Reflexion auch hier das Reflexionsvermögen zunimmt mit wachsender Brechungsdifferenz, wenigstens in erster Annäherung²⁾. Dies gilt sowohl für den Vergleich der

¹⁾ E Hagen und H Rubens, Ann d Physik (4) 8, 1, 432 (1903), vgl auch O D Chwolson, l c S 289.

²⁾ Es kann sich hier natürlich nur um halbquantitative Beziehungen handeln, da bekanntlich die Gesetzmaßigkeiten der Metall-optik vielfach wesentlich verschieden sind von denen nichtmetallischer Systeme. Näheres siehe in Kap 9.

Metalle untereinander (Silber > Gold > Kupfer), als auch für den Vergleich der Werte bei verschiedenen Wellenlängen (rot > gelb > blau) Brechungsdifferenz und Reflexionsvermögen gehen also auch hier symmetrisch. Allerdings finden sich auch Ausnahmen (so ist die Brechungsdifferenz bei Nickel erheblich größer als bei Platin, das Reflexionsvermögen beider Metalle ungefähr gleich usw.)

Für die Erscheinungen der Brechungs- und Reflexionstrübung in Metallsolen bedeuten diese Tatsachen zunächst, daß sich Silber-, Gold- und Kupferhydrosol anders in bezug auf die seitliche Strahlung verhalten werden als Platin-, Nickel-, Kobalt- usw.-hydrosol. Während letztere sich in bezug auf den Charakter der Brechungs- und Spiegelungstrübung mehr an die gewöhnlichen nichtmetallischen Dispersoide mit optisch dichter disperser Phase anschließen werden, müssen bei den erstgenannten drei Metallsolen Ähnlichkeiten bestehen z. B. mit der Trübung von Schäumen, d. h. Dispersoiden von der Zusammensetzung $Fl + G$. Die Tatsache, daß Silber-, Gold- und Kupferteilchen optisch weniger dicht sind als Wasser, ergibt in Anschluß an die Ausführungen auf S. 13 ganz besonders günstige Vorbedingungen für das Auftreten „außerer“ totaler Reflexion und damit besonders intensiver seitlicher Strahlung. Man sollte also speziell bei groberen Metalldispersoiden mit Silber, Gold oder Kupfer als disperser Phase unter sonst vergleichbaren Umständen eine größere seitliche Strahlung erwarten als z. B. bei Platin-, Nickel- usw.-dispersoiden, wobei freilich nicht zu vergessen ist, daß totale Reflexion streng genommen nur bei solchen Strahlen eintreten kann, die nicht stark von dem betreffenden Metall reflektiert werden¹⁾. In der Tat ist, obwohl quantitative Messungen nicht vorliegen, der „Metallschimmer“ bei Gold- und Silbersolen ganz besonders ausgesprochen und zweifellos stärker als z. B. bei kolloidem Platin. Insbesondere zeigen aber auch flüssige und feste Natriummetall-Dispersoide besonders deutlich ausgesprochenen „Bronzeschimmer“, dies gilt z. B. für die kolloiden Lösungen in flüssigem Ammoniak (bei niedriger Tem-

¹⁾ Siehe z. B. B. Walter, Die Oberflächenfarben (Braunschweig 1895), 27 ff., ferner Kap. 9 dieses Buches.

peratur)¹⁾, ferner in Steinsalz²⁾ usw., ein weiterer Hinweis auf die große Wichtigkeit einer großen und negativen Brechungsdivergenz für das Auftreten starker Strahlung in Metallsolen³⁾

Schließlich sei noch kurz auf die Eigenart kolloider Metalle hingewiesen, die sich aus ihrer großen elektrischen Leitfähigkeit ergibt. Wie schon A. Kundt fand, ist die Reihenfolge der Brechungsexponenten der Metalle ungefähr dieselbe wie die ihrer elektrischen und Wärme-Leitfähigkeit. Fernerhin ist nach Cl. Maxwell das Quadrat der Brechungskoeffizienten (für sehr große Langenwellen) gleich der Dielektrizitätskonstante des betreffenden Metalls usw. Näheres über Metalloptik siehe die Leihbücher sowie Kap. 9 des vorliegenden Buches. Da die Theorie des Lichtes seit Cl. Maxwell eine elektromagnetische ist, so ergeben sich aus diesen Beziehungen mannigfaltige Konsequenzen auch für die Theorie der Strahlung in Metallsolen (siehe weiter unten S. 85 ff.)

2. Einfluß von Schichtdicke und Dispersitätsgrad auf Brechungsexponent und Reflexionsvermögen von Metallen

Von besonderer Wichtigkeit erscheint nun die Frage nach dem Verhalten von Brechungsexponent und Reflexionsvermögen metallischer Stoffe bei verschiedenem Dispersitätsgrad resp. bei verschiedener Schichtdicke. Obgleich diese Frage für die Theorie der Tübung in Metalldispersionen grundlegend ist, finden sich in der Literatur nur wenige experimentelle Untersuchungen zu ihrer

¹⁾ Siehe J. Bronn, Ann. d. Physik 16, 166 (1905), Wo Ostwald, Koll. Beih. 2, 437 (1911)

²⁾ Siehe z. B. H. Siedentopf, Verh. d. D. physik. Ges. 3, 269 (1905)

³⁾ Von besonderem Interesse wäre ein experimenteller Vergleich extremer Fälle, z. B. ein solcher zwischen kolloidem, metallischem Natrium in organischen Dispersionsmitteln mit möglichst großem Brechungsindex und kolloidem Kobalt oder Selen in wässrigem Dispersionsmittel. Auch ein Vergleich derselben dispersen Phase in stark variierenden Dispersionsmitteln, z. B. von Metaldämpfen resp. -nebeln und analogen flüssigen Dispersoiden (Na-Nebel und Na-Organosole), ferner etwa von Goldhydro- und -organsolen in bezug auf Quantität und Qualität der serlichen Strahlung wäre interessant.

Losung Der erste, der darauf aufmerksam machte, daß sich die optischen Konstanten der Metalle wesentlich mit der Schichtdicke ändern können, war W Wernicke¹⁾ Dieser Forscher wies darauf hin, daß z B „die optischen Konstanten des Silbers in molekularem Zustande notwendig verschieden sein müssen von dem des kohärenten Silbers“ Hierbei versteht dieser Forscher unter „molekularem Silber“ solches in feinzerteiltem, d h dispersem Zustand Auch nach P Drude²⁾ „kann man annehmen, es besitze die Silberschicht nur von einer gewissen Dicke an die optischen Konstanten einer massiven Silberschicht, dagegen für geringere Dicken andere Konstanten, deren Werte man aus Experimenten mit massiven Silberschichten nicht entnehmen kann“ Letzere Forscher gibt nun auf Grund der Messungen von W Wernicke, O Wiener³⁾ und seiner eigenen die erste Tabelle über den Einfluß der Schichtdicke speziell auf das Reflexions- (und Absorptions-) Vermögen des Silbers Er gelangt zu dem Schluß, daß der Brechungskoeffizient bei Schichtdicken unterhalb 10 μ Durchmesser nicht mehr den Wert 0.18 (siehe die folgende Tabelle) beibehält, sondern ganz wesentlich ansteigt Die Rechnung ergibt folgende Zahlen

| | | | | | | | |
|--------------|-----------|------|------|------|------|------|----------|
| Schichtdicke | 103 μ | 88 | 74 | 59 | 44 | 29 | 15 μ |
| n | 0.18 | 0.18 | 0.70 | 1.44 | 2.80 | 4.00 | 4.00 |

Es ist in a W der Brechungskoeffizient von hochdisperssem Silber mehr als 22mal so groß wie der des „kompakten“ Metalls Freilich ergibt sich aus obigen Zahlen, daß diese starke Variabilität erst eintritt bei relativ großen Dispersi-

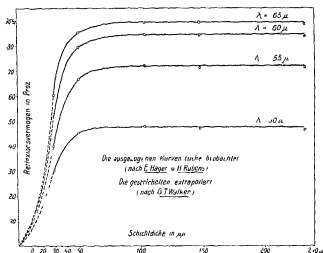
¹⁾ W Wernicke, Poggendorfs Ann 159, 198 (1876), ibidem Ergänzungsb 8, 68 (1878), Wiedem Ann 51, 448 (1894), 52, 521 (1895)

²⁾ P Drude, Wiedem Ann 39, 481 (1890), 50, 595 (1893), 51, 77 (1894), Drudes Ann

³⁾ O Wiener, Wiedem Ann 31, 629 (1887), siehe auch G Quincke, Poggend Ann 129, 178 (1866), E Hagen und H Rubens, Drudes Ann 8, 1 und 432 (1907), Vertr phys Ges 4, 55 (1902), G T Walker, Drudes Ann 10, 189 (1903), D Shea, Wiedem Ann 47, 202 (1892) usw Man findet eine neuere Darstellung der Metalloptik mit zahlreichen Literaturangaben bei A Pflüger in H Kaysers Handb d Spektrosk, Leipzig 1908, Band 4 Von neueren Arbeiten seien noch genannt F Kaempff, Ann d Physik 16, 312 (1905), A Partzsch und W Hallwachs, ibid 41, 247 (1913)

tatswerden, die andessen gerade in dem für Kolloide charakteristischen Dimensionsgebiet ($100\text{--}1\mu$) liegen. Es ist auch zu berücksichtigen, daß die zugrunde liegenden Messungen sehr schwieriger Natur sind¹⁾ und für ihre rechnerische Auswertung in obiger Gestalt noch die Gültigkeit einer Reihe theoretischer Annahmen voraussetzen. Sodann nimmt das Silber, wie aus früheren Tabellen hervorgeht, eine ganz besondere extreme Stellung ein, und es erscheint durch-

Fig 8



Variation des Reflexionsvermögens von Goldschichten variierender Dicke (nach Messungen von E. Hagen und H. Rubens)

aus möglich, daß bei andern Metallen, z. B. beim Gold, die Variabilität der Brechungskoeffizienten schon bei geringeren Dispersitätswerten merklich wird²⁾

In nicht minder ausgesprochener Weise variiert der zweite Faktor der Trübungsphänomene, das Reflexionsvermögen

¹⁾ Es handelt sich um die Bestimmungen der Phasenverschiebungen des Lichtes an dünnen Metallschichten (Interferenzmethoden), bei denen speziell Rauigkeiten der Oberflächen, chemische Veränderung durch Oxydation usw. erhebliche Fehler veranlassen können (siehe die zit. Liter.)

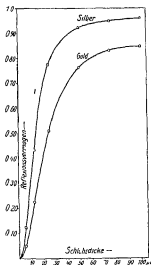
²⁾ Dies gilt z. B. für das Reflexionsvermögen des Goldes, verglichen mit dem des Silbers (s. w. u. im Text)

Tab 7
Abhängigkeit des Reflexionsvermögens von Goldschichten von ihrer Dicke nach E Hagen und H Rubens

| λ | 286 $\mu\mu$ | 495 | 103 d | 147 | 232 | ∞ |
|-----------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|
| 65 μ | 60.3 $\frac{1}{10}$ | 85.7 $\frac{1}{10}$ | 89.4 $\frac{1}{10}$ | 89.6 $\frac{1}{10}$ | 88.4 $\frac{1}{10}$ | 88.9 $\frac{1}{10}$ |
| 60 | 52.4 | 79.7 | 84.7 | 84.2 | 83.6 | 84.4 |
| 55 | 40.4 | 66.9 | 72.2 | 70.8 | 71.1 | 74.0 |
| 50 | 30.4 | 45.4 | 47.4 | 47.1 | 45.8 | 47.0 |

der Metalle mit der Schichtdicke resp mit dem Dispersitätsgrad Wie oben schon erwähnt ist gerade der große absolute Wert des Reflexionsvermögens von Metallen eine außerordentlich charakteristische Eigenschaft desselben Seine Variation mit der Schichtdicke wurde an Metallfilms usw gemessen und berechnet u a von P Drude, E Hagen und H Rubens, G T Walker u a (1 c) Beifolgende Tabellen 7 und 8 und Figuren 8 und 9 geben einige Beispiele für diese Messungen und Rechnungen Man sieht, wie gerade bei dem Eintreten in das kolloide Dimensionsgebiet (100 $\mu\mu$) das Reflexions-

Fig 9



Variation des Reflexionsvermögens von Metallen mit der Schichtdicke (nach Berechnungen von G T Walker)

Tab 8
Abhängigkeit des Reflexionsvermögens von Gold und Silber von ihrer Schichtdicke, nach Berechnungen von G T Walker

| | | | | | | | |
|---------------|-------|------|------|------|------|--------------|----------|
| Gold | | | | | | | |
| d = | 5 | 12.5 | 25 | 50 | 75 | 100 $\mu\mu$ | ∞ |
| R = | 0.050 | .228 | .510 | .763 | .830 | .846 | .851 |
| Silber | | | | | | | |
| d = | 5 | 12.5 | 25 | 50 | 75 | 100 $\mu\mu$ | ∞ |
| R = | 0.124 | .459 | .772 | .952 | .947 | .951 | .951 |

vermögen seinen für das kompakte Metall charakteristischen hohen Wert zu verlieren beginnt, und bei einer Schichtdicke von 50μ außerordentlich steil abfällt. Numerisch sinkt nach den Berechnungen von G. T. Walker das Reflexionsvermögen des kompakten Silbers bei abnehmender Schichtdicke (bis zu einem Werte von 5μ) von ca. 95 bis auf ca. 12%, beim Gold von ca. 85 bis auf 5%, d. h. also um ganz gewaltige Beträge. Es folgt hieraus, daß die seitliche Strahlung von Metallsolen, falls nur das Reflexionsvermögen in Frage käme, ganz gewaltig abnehmen mußte mit zunehmendem Dispersitätsgrade. Fig. 8 und Tab. 7 nach den Messungen von E. Hagen und H. Rubens zeigen, daß beim Gold diese Abnahme bei den größeren Wellenlängen, speziell in Orange und Gelb, besonders groß ist.

Es folgt aus diesen Untersuchungen, daß sowohl Brechungsexponent wie Reflexionsvermögen von Metallen ganz erhebliche Änderungen mit dem Dispersitätsgrade aufweisen, insofern als der Brechungskoeffizient stark erhöht, das Reflexionsvermögen stark vermindert wird mit steigendem Dispersitätsgrade, speziell innerhalb des für Kolloide charakteristischen Dispersitätsgebietes ($100-1\mu$). Hieraus ergibt sich die wichtige Konsequenz, daß es vor allen Dingen bei theoretischen Untersuchungen und speziell Berechnungen nicht angängig ist, die Konstanten des kompakten Metalles direkt zu verwenden zur Analyse der optischen Erscheinungen kolloider Metalle. Es sei ferner betont, daß das experimentelle Studium der optischen Eigenschaften z. B. von Metallfilmen unterhalb der kritischen Schichtdicken ($< 100\mu$) noch keineswegs erschöpft ist. Im Gegenteil vermeiden die meisten Forscher mit Absicht bisher diese Gebiete, in denen die optischen Konstanten mit der Schichtdicke variabel werden (siehe z. B. E. Hagen und H. Rubens, l. c., A. Pflugel, l. c. usw.), um in die schon so äußerst komplizierte Theorie der Metallbrechung und -reflexion nicht noch eine weitere Variable hineinzubringen. So berechtigt dies Verfahren von dem genannten Standpunkte aus erscheint, so fundamental und notwendig ist auf der anderen Seite die experimentelle Prüfung der Abhängigkeit dieser Größen vom Dispersitätsgrade für die Optik speziell disperser oder kolloider Metalle. Denn es handelt sich, wie die angeführten Beispiele zeigen, nicht nur um kleine Konick-

tieren, sondern um ganz erhebliche Änderungen mit qualitativen Konsequenzen, wie eine Variation z B des Brechungskoeffizienten von 0.18 bis auf 4.00 notwendig zur Folge haben muß

**3 Experimentelles
über Strahlung in
Metallsolen.**

Die einzigen, sich direkt auf das seitlich ausgestrahlte Licht in Metallsolen (Goldsolen) beziehenden Messungen rühren von W Steubing¹⁾ her. Seine Versuchsordnung wurde bereits oben (§ 8) beschrieben. Die wichtigsten Resultate finden sich graphisch in Fig 9, S 76 wiedergegeben. Als Abszissen finden sich die Wellenlängen des Lichtes, bei der die Intensitätsmessung der seitlichen Strahlung vorgenommen wurde, als Ordinaten die ausgestrahlten Lichtintensitäten in Prozenten der durch das System überhaupt verschluckten Lichtmenge. Die letzteren Werte sind auf gleichen Gehalt an Metall umgerechnet worden.

Zur Messung gelangten Goldhydrosolen, die auf sehr verschiedenartige Weise hergestellt worden waren:

- Sol A, heiß mit Hydrazin und „Impfen“, rot,
- Sol B, mit atherischer Phosphorlösung, rot,
- Sol C, heiß mit Hydrazin, rot,
- Sol D, lauwarm mit Hydrazin, violett,
- Sol E, kalt mit Hydrazin, blau,
- Sol F, idem, blau,
- Sol G, kalt mit Hydrazin (aufgeschüttelter Bodensatz einer früher bereiteten Lösung), blau,
- Sol H, kalt mit Hydrazin, war etwas alkalisch durch Zusatz verd. Kalilauge, graugrün.

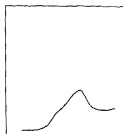
Diese verschiedenartige Herstellungsweise erschwert nun in erheblichem Maße die eindeutige Diskussion der wichtigen Messungen. Denn, wie hier nur angedeutet werden kann, sind die Eigenschaften von Kolloiden derartig abhängig von den kleinsten Variationen ihrer Entstehungsbedingungen, daß ein näherer, speziell quantitativer Vergleich der von

¹⁾ W Steubing, *Drudes Ann.* 26, 329 (1908), U d optischen Eigensch. koll. Goldlösungen, Diss. (Greifswald 1908), s. a. G Mie, *Koll. Zeitschr.* 2, 129 (1907).

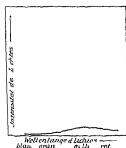
Fig

Seitliche Ausstrahlung (Trübung)

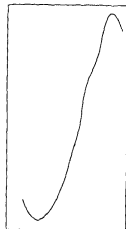
Farbe rot

Sol A,
Teilchengröße ca 36 $\mu\mu$

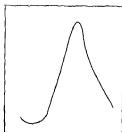
Farbe rot

Sol B,
Teilchengröße ca 20 $\mu\mu$

Farbe blau

Sol G,
Teilchengröße ca 59 $\mu\mu$

Farbe rot

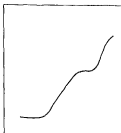
Sol C,
Teilchengröße ca 51 $\mu\mu$

W Steubing verwandten, völlig verschiedenartigen Systeme eigentlich ausgeschlossen erscheint. Hinzu kommt, daß bei den von W Steubing angewandten Methoden ein beträchtlicher Teil des Goldsalzes unreduziert, d. h. in molekular-dispersem Zustande verblieb, so daß nach Fällung des ersten Sols in der übrigbleibenden Flüssigkeit durch weiteren Zusatz von Reduktionsmittel eine zweite, zuweilen sogar eine

9

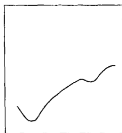
von Goldsolen nach W Steubing

Farbe blau



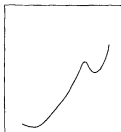
Sol F,
Teilchengröße ca 40 μ

Farbe blau



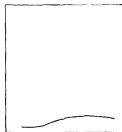
Sol E,
Teilchengröße ca 47 μ (?)

Farbe violett



Sol D,
Teilchengröße ca 69 μ

Farbe graugrün



Sol H,
Teilchengröße ca 63 μ (?)

dritte Kolloidbildung veranlaßt werden konnte. Es wäre von großer Wichtigkeit, diese Messungen an Serien von Goldsolen gleichartiger Herstellungsweise zu wiederholen¹⁾

Die aus den angeführten Gründen gleichfalls sehr un-

¹⁾ Daß die Herstellung derartig homogener Serien von Goldsolen möglich ist, zeigen die Untersuchungen von The Svedberg u. a. (siehe Kap. 7)

sichere ultramikroskopische Schätzung der Teilchengröße ergab¹⁾

| Sol | A | B | C | D | E | F | G | H |
|-----|----|----|----|----|----|----|----|-------------|
| ca | 36 | 20 | 51 | 99 | 47 | 40 | 59 | 63 $\mu\mu$ |

Immerhin gestatten auch diese, nur wegen der Heterogenität des Ausgangsmaterials unvollkommenen Messungen einige wichtige Schlüsse. Zunächst sei betont, daß der Anteil des durch seitliche Strahlung abgelenkten Lichtes, absolut genommen, bemerkenswert klein ist. Er bewegt sich nur innerhalb der Grenzen von ca 1—100 10^{-4} des ganzen absorbierten Lichtes, d. h. beträgt auch im günstigsten Falle nicht mehr als ca $1/100$ des letzteren. Sodann aber ergibt sich unzweifelhaft in Übereinstimmung mit der oben (S. 18 ff.) entwickelten theoretischen Austuhrung auch bei den Goldsolen ein Maximum der seitlichen Strahlung bei mittleren Dispersitätswerten. Dies zeigt ein Vergleich der nach den geschätzten Teilchengrößen geordneten Kurven in Fig. 9 ohne weiteres. Herausfällt Sol E, und ebenfalls erscheint die Schätzung der Teilchengröße des graugrünen Sols H zu klein, namentlich da, wie in Kap. 9 gezeigt werden wird, grüne Goldsolen zu den größten Dispersoiden gehören, entsprechend der grünen Durchsichtsfarbe z. B. makroskopischer dünner Goldblätter. Das die Kurven belegende Zahlenmaterial muß in der Originalbehandlung eingesehen werden.

Auf Farbe und Polarisation der seitlichen Strahlung, desgleichen auf die Miesche Theorie derselben wird weiter unten eingegangen werden.

4. Trübung in Farbstoffsolen

Aus dem Verhalten bei der Diffusion, der Dialyse, der Ultramikroskopie (s. w. u.) usw. ergibt sich, daß auch viele organische Farbstoffe in kolloidem Zustande auftreten können. Nun ist es bekannt, daß eine ganze Reihe derselben in festem z. B. kristallisiertem Zustand einen sog. „Metallglanz“ zeigen, d. h. manche Farben in lebhafter und von dem Einfallswinkel der Beleuchtung abhängiger Weise reflektieren (Malachitgrün, Fuchsin, Diamantgrün usw.).

¹⁾ Von diesen Schätzungen erscheinen insbesondere die für Sol E und speziell für Sol H fehlerhaft (zu klein), siehe weiter unten im Text.

Auf die nahen Beziehungen zwischen dem Metallglanz solcher Farbstoffe und der entsprechenden Erscheinung an eigentlichen Metallen wird im Kapitel 9 eingegangen werden. Hier sei nur anhangsweise erwähnt, daß gelegentlich auch Farbstofflösungen, namentlich in konzentrierterem Zustande, eine ähnliche Trübung wie die Strahlung in Metallsolen, z. B. einen „Bronzeschimmer“ zeigen, etwa heiß gesättigte Fuchsinlösung in Äthylalkohol, kalt gesättigte Diamantgrünlösung in Methylalkohol, konzentriertes Fluorescein in alkalischem Wasser usw.¹⁾ Es erscheint kaum zweifelhaft, daß wir es auch in diesen Fällen mit Farbstoffsolen zu tun haben, so daß die beobachteten Oberflächenfarben auf die seitlich metallische Strahlung von submolekular dispersen Farbstoffteilchen zurückzuführen sind. Eine eingehendere, systematische Untersuchung solcher Systeme von kolloidchemischen Gesichtspunkten aus wäre von großem Interesse und in Hinsicht auf die weitgehenden anderweitigen Analogien in dem optischen Verhalten solcher Farbstoffe und der Metalle (anomale Dispersion, großer Extinktions- und Reflexionskoeffizient usw., siehe Kapitel 6 und 9).

§ 5 Strengere Theorie der Trübungerscheinungen in Dispersoiden

1 Strengere Theorie der Trübung nichtmetallischer Dispersoide

In dem einleitenden Paragraphen dieses Kapitels wurde in elementarer Weise der theoretische Einfluß der Faktoren erörtert, die für die Trübung nichtmetallischer Dispersoide in Frage kommen. Diese Erörterungen erstrecken sich insbesondere über alle Gebiete des Dispersitätsgrades. Für einzelne Dispersitätsgebiete resp. für die ihnen zugeordneten Trübungsarten sind nun auch strengere Theorien entwickelt worden, die zu mathematisch formulierbaren Ergebnissen geführt haben. In der Regel sind diese Untersuchungen allerdings zu dem speziellen Zwecke aufgestellt worden, die merkwürdigen Farberscheinungen an trübenden „Medien“ zu erklären. Obgleich diese Farben bei Di-

¹⁾ Siehe B. Walter, Die Oberflächenfarben usw. (Braunschweig 1895), S. 69 ff.

spersoide in einem späten Kapitel besprochen werden sollen, erscheint eine kurze Behandlung dieser Theorien doch schon hier am Platze, da neben dem Einfluß der Wellenlänge des Lichtes naturgemäß auch noch Faktoren wie Teilchengröße, Konzentration usw. in diesen Entwicklungen erscheinen.

Für die strengere Theorie der Brechungs- und Spiegelungstrübung liegen einstweilen nur Ansätze vor in den Arbeiten von R. Clausius¹⁾ über die Schwächung des Sonnen- oder Sternenlichtes bei seinem Durchgang durch die Erdatmosphäre. Bekanntlich handelt es sich bei dieser Schwächung nicht um eine gewöhnliche „Absorption“, sondern, wie speziell aus dem Polarisationszustand des Himmelslichtes hervorgeht, um viel verwickeltere Erscheinungen. R. Clausius faßt nun die Atmosphäre als ein kompliziertes Dispersoid auf, insofern als er inwendig hohle Wasserblaschen (analog Seifenblasen) in ihr annimmt, durch deren Anwesenheit das zur Erde gelangende Licht seitlich zerstreut wird. Da nun in einem solchen kugelförmigen Wasserhautchen die durch die Vorderfläche (d. h. die dem Licht zugekehrte Seite) gebrochenen Strahlen bei ihrem Durchgang durch die Hinterfläche der Schicht nach bekannten Gesetzen wieder in derselben Richtung zurückgebrochen wird, so wird nach Clausius „die geradlinige Fortpflanzung des Lichtes durch feine Wasserblaschen fast gar nicht gestört“, es ist mit andern Worten in diesem Falle die reine Brechungstrübung zu vernachlässigen. Im Gegensatz hierzu addieren sich die Reflexionen an Vorder- und Hinterfläche, und in der Tat sieht R. Clausius in diesen Reflexionen das Hauptmoment für die Schwächung des Himmelslichtes, er charakterisiert mit andern Worten die teilweise Undurchlässigkeit der Atmosphäre als Reflexionstrübung. Immerhin entwickelt er auch die Konsequenzen, welche die Annahme massiver Wasserkügelchen für die Trübung haben würde (s. d. zweite zit. Abhandlung), und gelangt damit auch zu Ansätzen einer Theorie der Brechungstrübung, die er allerdings für den speziellen Fall des Himmelslichtes ablehnt.

¹⁾ R. Clausius, Poggendorfs Ann. 72, 294 (1847), 76, 161 und 188 (1849), 88, 543 (1853), Crelles Journ. f. Math. 84, 122 (1847), 36, 135 (1848).

So interessant diese Ausführungen auch vom dispersoid-chemischem Standpunkt sind, so genügen doch die errechneten Resultate nicht für eine einigermaßen orientierende allgemeine Theorie der Brechungs- und Spiegelungstrübung. Clausius beschränkt seine Rechnungen von vornherein nur auf einen ganz speziellen Fall, indem er weder den Einfluß des Dispersitätsgrades (er sieht die Bläschen als praktisch unendlich klein an), noch den der Konzentration (jeder Lichtstrahl soll nur ein Bläschen treffen usw.) als Variable berücksichtigt. Im übrigen nimmt er sowohl für die Brechungstrübung in massiven Wasserkugeln als auch für die Reflexionstrübung das Lambert-Beersche Gesetz an, gemäß welchem die Intensität des Lichtes in geometrischer Progression abnimmt bei arithmetischer Progression der Dicke der durchstrahlten Schicht. Es gilt mit andern Worten nach Clausius für die Lichtschwächung durch die Erdatmosphäre die Beziehung

$$I = I_0 e^{-\frac{k d}{\lambda}}$$

worin I die gemessene, I_0 die Anfangsintensität, d die Schichtdicke, λ die Lichtwellenlänge des Lichtes, e die Basis der natürlichen Logarithmen und k eine Konstante ist (siehe hierüber ausführlicher Kap. 7). Indessen ist schon oben (S. 28) darauf hingewiesen worden, daß dies Gesetz im günstigsten Falle nur bei Konstanz des Dispersitätsgrades, d h. bei direkter Proportionalität zwischen Schichtdicke und optischer Oberfläche Geltung haben kann.

Dagegen verdanken wir E. Lommel¹⁾ und insbesondere Lord Rayleigh (J. W. Strutt)²⁾ eine eingehendere, inzwischen berühmt gewordene Theorie der Beugungstrübung, d h. der Lichtstreuung, die in Dispersoiden auftritt, deren Teilchengröße unterhalb der Wellenlänge des Lichtes liegt. Die Überlegungen von E. Lommel sind mehr qualitativer Art, wenn schon sie bereits eine ganze Anzahl von Gesichtspunkten enthalten, die in der späteren eingehenderen Arbeit von Lord

¹⁾ E. Lommel, Grunerts Archiv 36, 1869 (nicht zugänglich gewesen), Poggend. Ann. 131 (1867).

²⁾ Lord Rayleigh (J. W. Strutt), Philos. Mag. (4), 41, 107, 274, 447 (1871), (5) 12, 86 (1881), 47, 375 (1899), Proc. Roy. Soc. London 84, 25 (1911).

Rayleigh anscheinend ohne Kenntnis der Untersuchungen von E. Lommel wieder aufgenommen worden sind. Zugrunde liegt letzterer Theorie die Vorstellung, daß ein Teil der Lichtstrahlen durch die kugelförmig und durchsichtig gedachte disperse Phase, deren Brechungsindex als nur wenig verschieden von dem Dispersionsmittel angenommen wird, praktisch ungehindert hindurchgeht, gleichzeitig aber das betreffende Teilchen zu einem Ausgangspunkt („Erregungszentrum“) neuer sekundärer Lichtwellen wird, mit andern Worten den Charakter eines selbstleuchtenden Teilchens erhält. Im Anschluß an eine mathematische Untersuchung von G. Stokes¹⁾ über die Eigenschaften solcher Beugungsstrahlungen auf Grund der „elastischen“ Lichttheorie gelangt Lord Rayleigh zu folgenden Resultaten²⁾

Bedeutet

1 das Verhältnis der Amplituden von zerstreutem zu einfallendem Strahl, ein Verhältnis, das als Maß für die Störung angesehen werden kann, die ein einfallender Lichtstrahl an einem kleinen Teilchen erleidet,

λ die Wellenlänge des Lichtes,

r den Abstand zwischen dem Teilchen und dem Punkte, an dem die Beobachtung ausgeführt wird,

$v \approx \frac{4}{3} \pi R^3$ das Volum der Teilchen, deren Durchmesser = R ist,

¹⁾ G. Stokes, Coll. Papers 2, 243 (1849), Cambridge Phil. Trans. 9 (1852).

²⁾ Ein Vergleich obiger Darlegungen mit der Originalabhandlung wird zeigen, daß für den vorliegenden Zweck einige kleine Änderungen und Erweiterungen der dort äußerst konzentriert gegebenen Rechnungsergebnisse vorgenommen wurden. Bezüglich der nicht sehr einfachen und durchsichtigen Ableitungen der Formeln muß auf das Original verwiesen werden. Es spielen bei diesen Deduktionen einerseits hypothetische Dichtedifferenzen des nicht gestörten und gestörten Äthers, andererseits eine gewisse Trägheit (inertia) des Äthers, die Hauptrolle, eine Trägheit, die durch das Vorhandensein „optisch dichter Teilchen aufgeladen“, d. h. vermehrt wird, jedoch ohne dessen Widerstand gegen eine Tordierung (distortion) zu ändern usw. In den neueren Arbeiten wird an Stelle der „elastischen“ die elektromagnetische Lichttheorie zur Lieferung der erforderlichen Begriffe benutzt. Über die neuen Formen, welche hierbei die angeführten Gleichungen annehmen, vgl. die zitierte Literatur.

I die Intensität des ausgestrahlten Lichtes,
 m die Anzahl der Teilchen im Dispersoid, bei konstantem
 Gesamtvolum proportional der Konzentration c,
 so gelten nach Lord Rayleigh folgende Beziehungen
 Zunächst ist

$$I = k \frac{v}{\lambda^2 r} = \frac{4}{3} \pi k \frac{R^3}{\lambda^2}, \quad (1)$$

in Worten Die Störung, die ein einfallender Lichtstrahl durch die Beugung an einem kleinen Teilchen erleidet, ist direkt proportional dem Teilchenvolum (der dritten Potenz des Teilchenradius), dagegen umgekehrt proportional dem Quadrate der Wellenlänge des Lichtes und umgekehrt proportional dem Abstand vom Teilchen

Bei schiefem Einfall des Lichtes ist die Störung I außerdem proportional dem Sinus des Winkels zwischen auffallendem Strahl und der Schwingungsrichtung des entstehenden, es ist also

$$I = k \sin \alpha \frac{v}{\lambda^2 r} = \frac{4}{3} \pi k \sin \alpha \frac{R^3}{\lambda^2} \quad (1a)$$

Für die Intensität des von einem Teilchen zerstreuten Lichtes, die dem Quadrat der Amplituden proportional ist, ergibt sich die Gleichung

$$I_1 = k_1 \frac{v^2}{\lambda^4 r^2} = \frac{16}{9} \pi^2 k_1 \frac{R^6}{\lambda^4 r^2}, \quad (2)$$

in Worten Die Intensität des von einem Teilchen zerstreuten Lichtes ist direkt proportional dem Quadrate des Teilchenvolums (der sechsten Potenz seines Radius), dagegen umgekehrt proportional der vierten Potenz der Wellenlänge und dem Quadrate des Abstandes der Teilchen vom Beobachter

Zieht man endlich nicht nur ein Teilchen, sondern ein ganzes Dispersoid in Betracht, so ist die entsprechende Formel für die ganze seitliche Zerstreuung des Systems

$$I = k_2 \frac{m(v)^2}{\lambda^4 r^2} = \frac{16}{9} \pi^2 k_2 \frac{m(R)^6}{\lambda^4 r^2}, \quad (3)$$

in Worten Die Intensität der gesamten Beugungstrübung in einem Dispersoid ist direkt proportional der Anzahl der Teilchen (bei konstantem Gesamtvolum der Konzentration), ferner

dem mittleren Quadrate der Teilchenvolumina resp der mittleren sechsten Potenz des Teilchenradius (nicht etwa dem Quadrat der mittleren Teilchenvolumina und der sechsten Potenz des mittleren Teilchenradius), umgekehrt proportional der vierten Potenz der Wellenlänge und dem Quadrat des Abstandes

Die wichtigste Formel ist schließlich die, welche den Betrag der Lichtschwächung eines durch ein Dispersoid mit Beugungstrübung gehenden Lichtbündels angibt. Ist I_0 die vor dem Dispersoid gemessene Anfangsintensität, I die nach dem Durchgang zur Beobachtung kommende, so gilt die Gleichung

$$I = I_0 e^{-\frac{k_s m d(v)}{\lambda^4}} \quad (4)$$

wobei m die Anzahl der Teilchen (resp die Konzentration), d die Schichtdicke und e die Basis des natürlichen Logarithmus bedeutet

Die letzte Formel (4) ist nun außerordentlich häufig geprüft worden, aber anscheinend fast ausschließlich für die Abhängigkeit der Intensität der Beugungstrübung von der Wellenlänge des eintretenden Lichtes. In der Tat hat diese Formel nicht nur zur Erklärung der „Farben trüber Medien“, sondern insbesondere auch (wie die Formeln von R Clausius) zur Erklärung des Himmelsblaus gedient, wie weiter unten (Kap 8) näher erörtert werden wird. Indessen hat der Verfasser keine quantitativen Messungen über die Variation der Beugungstrübung mit den andern Faktoren, insbesondere mit der Konzentration (m), der Schichtdicke (d) und speziell dem Dispersitätsgrad $[(v)^2 = \frac{16}{9} \pi^2 (R)^6]$, worin R der Teilchenradius] auffinden können, so daß die Prüfung der Rayleighschen Formel auch in dieser Hinsicht noch ein wichtiges und interessantes Problem darstellt (siehe a w u Kap 8)¹⁾

¹⁾ Anm b d Korr. In einer kürzlich erschienenen Arbeit von F Herxheimer (Physik Zeitschr 13, 1106, 1912) wird anscheinend zum ersten Male eine andere Konsequenz der Theorie von Lord Rayleigh (außer den Beziehungen zwischen Wellenlänge und Intensität) experimentell geprüft, nämlich die Abhängigkeit der Intensi-

2. Strengere Theorie der Strahlung in Metallisol

Bereits Lord Rayleigh hat in den letzten drei der zitierten Arbeiten eine Ausdehnung seiner Theorie auf Grund der elektromagnetischen Lichttheorie gegeben, und dabei insbesondere die Konsequenzen gezogen, die sich für die Lichtstreuung schlecht leitender Teilchen z. B. von Mastixsolen ergeben. Den umgekehrten Fall, die Theorie der Elektrizität besonders gut „vollkommen“ leitender und entsprechend besonders stark reflektierender metallischer Dispersoide haben u. a. J. J. Thomson¹⁾, R. Threlfall²⁾, F. Ehrenhaft³⁾, F. Pockels⁴⁾, J. C. Maxwell-Garnett⁵⁾, F. Kirchner⁶⁾, M. Planck⁷⁾ u. a. theoretisch und experimentell behandelt. Allerdings stehen auch in diesen Untersuchungen vorwiegend die Farb- und Polarisationserscheinungen der Metalldispersoide im Vordergrund des Interesses, so daß für die Theorie der seitlichen Strahlung nur relativ spärliche und nicht leicht zu übersehende Ergebnisse aus den genannten Arbeiten herausgezogen werden konnten. Vor allen Dingen aber liegt diesen Untersuchungen, wie von F. Pockels (l. c.) und G. Mie (siehe weiter unten) hervorgehoben wird, die sowohl theoretisch wie experimentell zweifellos falsche Voraussetzung zugrunde, daß disperse Metalle in bezug auf Leit-

tat der seitlichen Strahlung vom Winkel gegen den beleuchteten Strahl. Die erhaltene experimentelle Kurve stimmt (bis auf sehr große Ablenkungswinkel) weitgehend überein mit der nach Lord Rayleigh (l. c. 1911) auf Grund der elektromagnetischen Theorie konstruierten Kurve.

¹⁾ J. J. Thomson, Recent Researches in Electricity etc. Oxford 1893, § 369ff., Phil. Mag. 38, 445 (1894).

²⁾ R. Threlfall, Phil. Mag. 38, 448 (1894).

³⁾ F. Ehrenhaft, Sitzungsber. A. d. Wiss. Wien, IIa, 112 181 (1903), 114, 1115 (1905), Drudes Ann. d. Physik 11, 489 (1903), feiner Diskussion mit F. Pockels, Physik. Zeitschr. 5, 152, 387, 460 (1904).

⁴⁾ F. Pockels, Physik. Zeitschr. 5, 152, 460 (1904).

⁵⁾ J. C. Maxwell-Garnett, Phil. Trans. 203, 385 (1904), 205, 237 (1906).

⁶⁾ F. Kirchner, Ber. d. k. sächs. Ges. d. Wiss. Leipzig 1902, Juni. Inaug.-Diss. Leipzig 1903. Siehe auch F. Kirchner u. R. Zsigmondy, Drudes Ann. d. Physik 15, 573 (1904).

⁷⁾ M. Planck, Drudes Ann. d. Physik 1, 92 (1900), Sitz. d. Ak. d. Wiss. Berlin 1902 (Mai), 1903, S. 480.

fähigkeit unterschiedslos vollkommen leitenden Teilchen gleichgesetzt werden können. In der Tat ergeben sich bei experimenteller Prüfung des tatsächlichen Verhaltens der Metallkolloide zu den Forderungen dieser Theorie so viele Inkonssequenzen und Widersprüche (siehe z. B. R. Threlfall, F. Pokels und besonders G. Mie weiter unten), daß ein Eingehen auf diese Untersuchungen hier nicht angemessen erscheint (siehe hierzu auch in Kap. 9 die „Resonanztheorie“ der Farben kolloider Systeme).

In außerordentlich eingehender Weise ist nun in neuerer Zeit von G. Mie¹⁾, ferner von E. Müller²⁾ und R. Gans³⁾ im Anschluß an Mies Arbeit eine Theorie des optischen Verhaltens von Metallsolen entwickelt worden, die ebenfalls die elektromagnetische Theorie des Lichtes als Grundlage hat, gleichzeitig aber den individuellen optischen Konstanten der betreffenden Sole Rechnung trägt. Es kann im folgenden nicht ausführlich auf die z. T. äußerst schwierigen rechnerischen Überlegungen der genannten Forscher eingegangen werden, es erscheint an dieser Stelle zweckmäßiger, die allgemeinen und experimentell verifizierbaren Resultate dieser Rechnungen darzutun.

G. Mie zerlegt die von einer kleinen belichteten Metallkugel ausgehende Strahlung zur Berechnung in eine Anzahl von elektrischen und magnetischen übereinander liegenden Partialstrahlungen, die in Form von Kugelwellen zunächst allseitig von dem Teilchen ausgehen. Als erstes Resultat ergibt die Theorie, daß die Zahl dieser Partialwellen zunimmt mit der Größe der kleinen Metallkugeln. Indessen sind die Wellen hohen Grades derartig schwach, daß bei Metallteilchen bis zu einem Durchmesser von ca. 180μ nur die ersten elektrischen und magnetischen Partialwellen rechnerisch maßgebend sind. Die erste elektrische, eine Kugelwelle darstellende Partialstrahlung, welche schon von Lord Rayleigh theoretisch diskutiert worden ist, nennt G. Mie die Rayleighsche Strahlung. Für die magnetischen Wellen gelten analoge Sätze in

¹⁾ G. Mie, Koll.-Zetschr. 2, 129 (1907), Ann. d. Physik 25, 377 (1908).

²⁾ E. Müller, Ann. d. Physik 35, 500 (1911).

³⁾ R. Gans, Ann. d. Physik 37, 881 (1912).

bezug auf ihre Zahl usw. Allgemein ergibt sich: Sehr kleine Teilchen strahlen seitlich stets nur die Rayleighsche Welle aus, bei den grober dispersen Teilchen kommt noch die zweite elektrische und die erste magnetische Partialschwingung hinzu.

Mit Hilfe nun der Annahme, daß kolloide Metalle als optisch unendlich verdünnt betrachtet werden können, so daß die Gesamtstrahlung eines Dispersoids einfach durch Multiplikation der Strahlung eines Teilchens mit der Anzahl (der Konzentration) derselben erhalten werden kann, ergeben die Formeln folgenden wichtigen Satz:

Bei konstant bleibender Konzentration nimmt die Rayleighsche Strahlung sehr hochdisperser Metallteilchen zu mit Abnahme des Dispersitätsgrades, und zwar ungefähr proportional dem Teilchenvolum (resp. der dritten Potenz des Teilchenradius). Die Intensität dieser Strahlung erreicht indessen bei mittleren Dispersitätswerten ein Maximum, und nimmt von da bei weiterer Abnahme des Dispersitätsgrades stark ab, eventuell unter Ausbildung einiger kleinerer sekundärer Maxima.

Wie ersichtlich wird, dieser theoretisch gewonnene Satz qualitativ auf das Beste bestätigt durch die oben, Fig. 9, wiedergegebenen Messungen von W. Steubing. Aber auch quantitativ lassen sich einige Bestätigungen ableiten. So verhalten sich die Ordinaten der Strahlungskurven der drei roten Goldsole B, A und C in Fig. 9 ungefähr so wie 1 : 6 : 14, das ist aber nichts anderes als das Verhältnis der dritten Potenzen der Teilchendurchmesser (ca. $20^3 : 36^3 : 51^3$). Sodann aber sei darauf hingewiesen, daß dieser Satz von dem Maximum der Strahlung bei mittleren Dispersitätswerten bereits oben (S. 18 ff.) auf phänomenologischem Wege, d. h. auf Grund der elementaren Theorie der Brechungs-, Spiegelungs- und Beugungsstrahlung abgeleitet worden ist, also unabhängig von jeder speziellen Theorie des Lichtes und ihren rechnerischen Konsequenzen, ferner sowohl für metallische als auch für nichtmetallische Geltung habend. Die Übereinstimmung dieser auf ganz verschiedenen Wegen und mit ganz verschiedenen begrifflichen Hilfsmitteln gewonnenen Resultate ist gewiß eine Gewähr für ihre Richtigkeit.

Was die Abhängigkeit der Strahlung von der Wellenlänge des Lichtes anbelangt, so gilt für Metallsole nicht

die einfache Rayleighsche Proportionalität der Intensität mit λ^{-4} , sondern eine zwar im allgemeinen symmetrische Funktion, die indessen einen wichtigen Zusatzfaktor enthält, welcher die speziellen optischen Eigenschaften jedes Dispersoids mit in die Rechnung bringt. Für den Spezialfall „vollkommen lei-

Fig 10

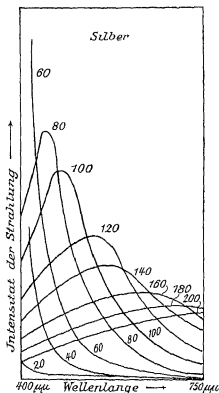
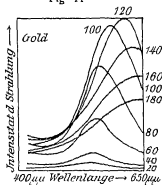


Fig 11



Abhängigkeit der Strahlung von
Metallsolen vom Dispersitäts-
grade, theoretisch (nach G Mie
— E Müller)

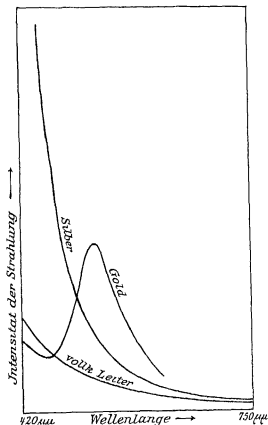
Die Zahlen an den einzelnen
Kurven bedeuten die Teilchen-
größe in $\mu\mu$

tender“ oder „vollkommen weißer“ disperster Phasen tritt eine Vereinfachung ein insofern, als hier der Teilchendurchmesser, bei dem das Maximum der Strahlung erreicht wird, einfach proportional der Wellenlänge, der Maximalwert der Strahlung aber selbst umgekehrt proportional der Wellenlänge ist.

In bestehenden Figuren (10—14) sind nun einige Resultate graphisch wiedergegeben worden, die bei Ausrechnung der

Mieschen Formeln für die Strahlung von Gold- und Silberhydrosolen (letztere nach E Müller, 1 c) erhalten werden. Zunächst ergibt sich ganz allgemein bei allen Figuren die viel größere Strahlung des Silbers, verglichen mit der des Goldes

Fig 12



Ausstrahlung maximaldisperser Metallsole, theoretisch
(nach G Mie — E Müller)

Diesem Verhalten entsprechen nicht nur die oben (S 67 ff) angegebenen Werte des Brechungs- und Reflexionsvermögens, sondern bekanntlich auch die des elektrischen Leitvermögens. Die disperse Phase mit dem größeren Brechungsunterschied, dem größeren Reflexionsvermögen und der größeren elektrischen Leitfähigkeit strahlt stärker aus als die mit den ent-

sprechenden kleineren Werten Fig 10 und 11 zeigen nun die wichtige Abhängigkeit der Strahlungsintensität vom Dispersitätsgrade. Es ergibt sich beim Silber das Strahlungsmaximum im sichtbaren Spektrum ($400\text{--}750\text{ }\mu\mu$) bei einem Teilchendurchmesser von ca. $60\text{ }\mu\mu$, beim Gold bei einem Durchmesser von ca. $120\text{ }\mu\mu$, mit andern Worten bei typisch kolloiden Dispersitätswerten. Je größer Brechungsunterschied, Reflexionsvermögen und elektrische Leitfähigkeit sind, um so kleiner erscheint also der für die Strahlung optimale Dispersitätsgrad. Von Interesse ist ein Vergleich der Gestalt der Kurven von Silber und Gold, es zeigt sich, daß grober disperse Silbersole sich ähnlich den Goldsolen verhalten, insofern als beide ein deutliches Strahlungsmaximum im sichtbaren Spektrum besitzen. Bei den hochdispersen Silbersolen liegt das Strahlungsmaximum dagegen im Ultraviolett, und umgekehrt verschieben sich zwar die Strahlungsmaxima der Goldsole mit steigendem Dispersitätsgrad nach links (den kleineren Wellenlängen), erreichen jedoch auch bei maximalem Dispersitätsgrade, wie Fig 12 nochmals deutlicher zeigt, nicht die für Silbersole charakteristische Kurvenform im sichtbaren Spektrum. In Fig 12 ist schließlich noch die Strahlung für einen „vollkommenen“ Leiter eingezeichnet worden. Man ersieht erstens, daß das Silber als maximal leitendes Metall dem Verhalten des vollkommenen Leiters tatsächlich nahe kommt, im Gegensatz zum völlig abweichenden Gold. Gleichzeitig aber zeigen schon die zwei hier betrachteten Metalle, daß die individuellen optischen Konstanten jedes Metalls einen so großen Einfluß auf das Strahlungsbild haben, daß eine gemeinsame Behandlung der Strahlung aller Metall-dispersoide unter Vernachlässigung der spezifischen Eigenschaften jedes Metalls — wie dies die von J. J. Thomson, F. Ehrenhaft, F. Kirchner usw. entwickelte Theorie tut — grundsätzlich ausgeschlossen erscheint.

Fig 13 und 14 zeigen sodann die theoretische Abhängigkeit der Strahlungsstärke von der Wellenlänge des Lichtes. Es ergibt sich, daß beim Silber das Strahlungsmaximum optimal strahlender Dispersoide bei $\lambda = \text{ca. } 420\text{ }\mu\mu$, also im Violett, beim Gold dagegen bei $\lambda = \text{ca. } 600\text{ }\mu\mu$, also im Gelbrot liegt. Bei nicht optimalen, zu großen Wellenlängen wandert das Strahlungsmaximum nach den höheren Dispersitäts-

werten, bei zu kleinen Wellenlängen nach niedrigeren Dispersitätswerten

Endlich sind in Fig 15 bis 18 einige Veranschaulichungen des theoretischen Zusammenhanges zwischen Richtung und Strahlungsintensität nach G Mie gegeben. Die äußeren Kreise resp Kurven stellen „Isoradianten“ dar, d. h. Kurven glei-

Fig 13

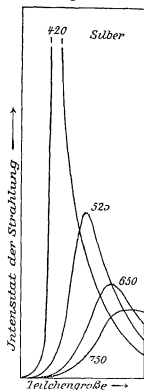
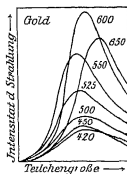


Fig 14



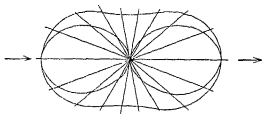
Abhängigkeit von Strahlungsstärke von der Wellenlänge des Lichtes bei Metallsolen, theoretisch (nach G Mie — E Müller)

Die Zahlen an den einzelnen Kurven bedeuten die Wellenlängen des Lichtes in $\mu\mu$

cher Strahlungsintensität, die inneren Kurven stellen Linien gleicher Beträge unpolarisierten Lichtes dar, die ringförmigen Ausschnitte mithin die Beträge des polarisierten Lichtes in verschiedener Richtung (siehe weiter unten Kap 4). Bei einem unendlich kleinen Goldteilchen ist die Strahlungsstärke zweifach symmetrisch um die Achse des einfallenden Lichtes und die hierzu Senkrechte verteilt. Bei Goldteilchen von 160 und 180 $\mu\mu$ Durchmesser wird jedoch die Strahlung insofern

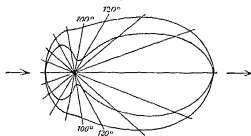
asymmetrisch, als das Teilchen vielmehr in der Richtung des einfallenden Lichtstrahls als entgegen dieser Richtung strahlt. Dies Verhältnis dreht sich gerade um bei fingierten vollkommen leitenden unendlich kleinen Teilchen, bei denen umgekehrt entgegengesetzt zum beleuchtenden Strahl die stärkste Strahlung stattfindet.

Fig 15



Strahlungsdiagramm eines unendlich kleinen
Goldkugelhens (nach G Mie)

Fig 16

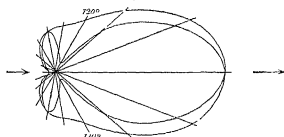


Strahlungsdiagramm eines Goldkugelhens
von 180 μμ Durchm (G Mie)

Fragt man nun, wie die experimentell bestimmten Resultate sich zu diesen theoretisch berechneten Kurven verhalten, so kommen für einen solchen Vergleich nur die oben (S 76) wiedergegebenen Messungen für Gold von W Steubing in Betracht, die Strahlung der besonders interessanten Silbersole ist noch nicht gemessen worden. Ein Vergleich der Fig 11 mit Fig 9 zeigt nun aufs deutlichste die gute qualitative Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment. In der geforderten Weise ist bei mittleren Dispersi-

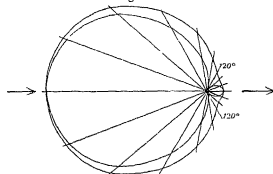
tatswerten ein Strahlungsmaximum zu finden, das bei super- und suboptimalen Teilchengroßen nicht nur beideseits kleiner wird, sondern sich der Theorie entsprechend nach den großen resp. kleinern Wellenlangen verschiebt. Auch die allgemeine Gestalt der Kurven ist speziell für die roten

Fig 17



Strahlungsdigramm eines Goldkugelhens
von 160 µm Durchm (nach G Mie)

Fig 18



Strahlungsdigramm eines fingierten vollkommen leitenden,
unendlich kleinen Kugelhens

Sole die theoretisch geforderte Daß die quantitative Prüfung nicht genaue Übereinstimmung zwischen Experiment und Theorie ergibt, erscheint nicht verwunderlich angesichts der oben (S 75) erörterten großen Ungleichartigkeit der zur Messung verwandten Dispersoidserie, der Unsicherheit der Teilchenschätzung, der Unbewiesenheit der Annahme, daß das Gold in Kugelform in den Solen auftritt, und schließlich der

bisher noch fast gar nicht geprüften Frage, ob die für die Variation der optischen Konstanten mit dem Dispersitätsgrad gewählten Funktionen den experimentellen Befunden genügend genau entsprechen¹⁾

In der Tat weist G. Mie selbst auf die Notwendigkeit hin, seine Theorie auch für nichtkugelige Teilchen zu erweitern. Eine solche Erweiterung wurde in neuerer Zeit von R. Gans (1 c) vorgenommen, allerdings wesentlich nur für die Farbe (Absorption) der Goldsolle, so daß kurz darstellbare Konsequenzen für die Intensität der Strahlung bei nichtkugeligen Teilchen hier nicht angegeben werden können (siehe hierzu Kap. 9). Für eine genauere Berücksichtigung des nicht minder wichtigen Einflusses des Dispersitätsgrades auf die optischen Konstanten, die zur Rechnung in die Formeln eingeführt werden, fehlen bisher die experimentellen Unterlagen noch weitgehend.

¹⁾ In der Tat ergibt z. B. der Vergleich zwischen elektromagnetischer Lichttheorie und den experimentellen Befunden an Metallschichten an dieser Hinsicht nur eine mittelmäßige Übereinstimmung (siehe z. B. G. T. Walker, Ann. d. Physik [4], 10, 190, 1903). Nach demselben Autor entscheidet sich J. J. Thomson, daß diese theoretischen Ergebnisse auf experimentelle Resultate überhaupt nicht anwendbar sind, und ebenfalls wendet auch P. Drude seine Resultate nur für elektrische Strahlungen von der Art und den Dimensionen der Hertz'schen Wellen an.

Zweites Kapitel

Optische Heterogenität kolloider Systeme, Fortsetzung

§ 6 Tyndallphanomen

I. Allgemeines, Methodik.

Es ist eine vermutlich sehr alte Erfahrung, daß durch intensive einseitige Beleuchtung Teilchen sichtbar gemacht werden können, die bei allseitiger diffuser Bestrahlung nicht mehr oder doch nicht deutlich wahrgenommen werden können. Man denke an die überraschend großen Staubmengen, die ein intensiver Sonnenstrahl in einem sonst verdunkelten Raume zu enthüllen pflegt¹⁾. Dieses „Sonnenstaubchenphanomen“ ist schon sehr frühzeitig in der Kolloid- oder Dispersoidchemie dazu verwandt worden, Trübungen von einem Feinheitsgrade festzustellen, bei dem nicht nur die makroskopische, sondern auch die mikroskopische, auf durchleuchtender Bestrahlung beruhende Beobachtung, negative Resultate ergab. So benutzte bereits M. Faraday²⁾ im Jahre 1857 dies Verfahren, um den suspensoiden Charakter des kolloiden Goldes nachzuweisen. Des historischen Interesses wegen sei die betreffende Stelle wörtlich (in Übersetzung) angeführt. Nachdem der Verfasser auf die Verschiedenheit in Farbe und Trübungsstärke verschiedener Goldsole hingewiesen hat, beschreibt er solche Sole, die „mehr amethystfarben oder rubinrot und anscheinend klar waren. Die letzteren bleiben, wenn sie von der feinsten Art sind, oft viele Monate lang unverändert³⁾ und haben ganz das

¹⁾ Auch die bessere Erkenntnis von Trübungen auf dunklem Hintergrunde beruht auf dem Ausschalten eines Teils der diffusen Belichtung.

²⁾ M. Faraday, Philos. Mag. [4]. 14, 514 (1857).

³⁾ Es ist dem Verfasser vergönnt gewesen, im Museum der Royal Society in London einige Originalpräparate von Goldsolen aus

Aussehen von Lösungen Indessen sind sie doch niemals solche, indem sie tatsächlich nicht gelöstes, sondern nur zerteiltes (diffused) Gold enthalten Die Partikelchen können leicht nachgewiesen werden dadurch, daß man die Strahlen der Sonne (oder einer Lampe) mit einer Linse zu einem Kegel sammelt, und den dem Fokus zunächst gelegenen Teil in die Flüssigkeit schickt, der Kegel wird sichtbar und obschon die erleuchteten Teilchen wegen ihrer Kleinheit nicht unterschieden werden können, so hat doch das von ihnen reflektierte Licht einen goldenen Farbcharakter, und man kann erkennen, wie überaus zahlreich sie sind in Anbetracht der kleinen Menge Gold, die vorhanden ist In manchen Lösungen, die so verdünnt sind, daß sie weder durch ihre Farbe noch sonst durch ihr Aussehen die Gegenwart von Gold anzeigen, kann das Vorhandensein der zerteilten festen Partikelchen durch die Sonne auf dem angegebenen Wege dargetan werden“

In der Folge sind diese Erscheinungen des Aufleuchtens feiner Partikel bei einseitiger intensiver Beleuchtung experimentell besonders eingehend von J Tyndall¹⁾ untersucht worden, und das Phänomen wird nach diesem Forscher als das „Tyndallphänomen“ bezeichnet, obschon, wie gezeigt, bereits Faraday die Erscheinung nicht nur kannte, sondern schon als Methode zur Erkennung feinsten Trübungen anwandte Tyndall experimentierte besonders mit gasförmigen Systemen wie Nebeln ($G + Fl$), sowie mit Staub und Rauch ($G + F$), und benutzte namentlich in den ersteren Fällen das intensive Lichtbündel gleichzeitig zur Darstellung der dispersen Systeme auf photochemischem Wege (Zersetzung usw der Dämpfe von Benzol, Schwefelkohlenstoff, Amylnitrit, Butylnitrit, Allyljodid, Isopropyljodid z T mit Salzsäuregas usw) Er konnte auf diese Weise bei Anwendung besonders gun-

Faradays Nachlaß zu besichtigen Trotz der anscheinend sehr unvollkommenen Beschaffenheit des Glases der zur Aufbewahrung dienenden Flaschen befindet sich speziell ein violett-rosa gefärbtes Sol darunter, das auch noch heute makroskopisch völlig klar erscheint und keinen merklichen Niederschlag enthält, m a W bereits ungefähr 66 Jahre lang stabil geblieben ist

¹⁾ J Tyndall, Proc Phil Soc Cambridge 1869, 2, 136, Philos Mag 37, 384 (1869), Proc Roy Soc Lond 17, 223 (1869), Proc Roy Institution 6, 365 (1871)

stigei (meist sehr kleiner) Konzentrationen außerordentlich hochdisperse Systeme erzielen, und weiterhin die Abhängigkeit der optischen Erscheinungen vom Dispersitätsgrade bequem verfolgen. Als besonders bemerkenswert sei hervor gehoben, daß ganz unabhängig anscheinend von der chemischen Natur der verwendeten Gase die zuerst auftretenden höchst dispersen Gebilde stets eine intensive blaue Färbung aufwiesen, eine Tatsache, die J. Tyndall in der Folge zur Erklärung der blauen Himmelsfarbe anwandte. Bei der Beschreibung der Farbe kolloider Systeme wird hierauf zurückzukommen sein (siehe Kap. 8). Bei Verringerung des Dispersitätsgrades in den weiteren Versuchsstadien trat meist eine weißliche Färbung auf. Besonders interessant ist noch die folgende Bemerkung: „Daß Wasserteilchen, wenn diese in einem derartig feinen Verteilungszustande erhalten werden konnten, dieselben Erscheinungen zeigen würden, kann nicht mit vernünftigen Gründen bezweifelt werden“ (l. c. Phil. Mag. 1869, S. 389).

Es ist nun als wesentlich zu beachten, daß unter dem Tyndallphänomen, streng genommen, nicht das Aufleuchten einzelner scharf begrenzter und optisch wohldefinierter makroskopischer Staubpartikel usw. verstanden wird, das vorwiegend auf der normalen Reflexion der intensiv und auf dunklem Hintergrunde einseitig beleuchteten Teilchen beruht. Vielmehr versteht man unter dem Tyndallphänomen oder dem „Tyndallkegel“ nur das diffuse, makroskopisch nicht näher differenzierbare Aufleuchten des ganzen von dem Lichtstrahl getroffenen Anteiles des dispersen Gebildes. Man unterscheidet diese beiden Effekte leicht, wenn man einen Lichtkegel durch ein Suspensoid (z. B. Goldsol) schickt, das man künstlich, etwa durch Rühren mit Watte, mit groberen Teilchen verunreinigt hat. Man sieht, wie in einem gleichmäßig hellen z. B. gelblichgrün gefärbten Lichtkegel die einzelnen leuchtenden Fäserchen herumschwimmen, nicht diese Teilchen, sondern nur den diffusen Kegel nennt man einen Tyndallkegel. Ein gutes Beispiel für einen solchen undifferenzierten echten Tyndallkegel bietet der Lichtstrahl, der bei nicht zu klarer Luft von einem Scheinwerfer abgegeben wird. Es handelt sich also um die seitliche Ausstrahlung von submikroskopischen Teilchen. Ein Tyndallkegel ist also nichts an-

deres als das bei scharf einseitiger Beleuchtung besonders deutlich auftretende Phänomen der diffusen Beugungsstrahlung, wie wir es in allgemeinerer Fassung im vorangehenden Paragraphen erörtert haben

Die Methodik zur Darstellung und Messung des Tyndallphänomens ist dementsprechend genau dieselbe wie die oben (S 6ff) beschriebene Methodik zur genaueren Messung der Trübungsstärke¹⁾ Ein Tyndallkegel ist um so starker, je größer die z B photometrisch bestimmte Intensität des seitlich ausgestrahlten Lichtes ist Auch auf photochemischem, z B photographischem Wege läßt sich die Variation der Lichtstärke des Kegels durch die verschieden intensive Schwarzung der Platte (bei gleicher Belichtungsdauer, gleichem Abstand usw) durch Vergleich mit irgendeiner der gebräuchlichen „Schwarzungsskalen“ oder mit einem „Graukeil“ in einer Annäherung quantitativ bestimmen²⁾ Die spärlichen quantitativen Bestimmungen, die bisher vorliegen (kritische Flüssigkeitsgemische, Metallsole) sind bereits oben (bei Besprechung der Trübungsphänomene) wiedergegeben worden, im folgenden können nur noch qualitative Ergebnisse kurz mitgeteilt werden

Von besonderer methodischer Bedeutung ist, namentlich bei der Tyndalluntersuchung hoher disperser Systeme, die Verwendung möglichst intensiver Beleuchtung Nach der oben wiedergegebenen Rayleighschen Theorie der Beugungsstrahlung nimmt die Intensität des ausgestrahlten Lichtes ab mit der sechsten Potenz des Teilchendurchmessers Gibt also ein Dispersoid von der Teilchengröße 1 gerade noch bei der angewandten Lichtintensität I einen erkennbaren Tyndallkegel, so muß bei Teilchengrößen von 0.1 die Belichtung ca eine Million Mal stärker sein, um ebenfalls einen erkennbaren Tyndallkegel zu liefern Es ergibt sich hieraus, daß wegen der praktischen Grenze in der Intensität der zur Verfügung stehenden

¹⁾ Siehe auch die in der „Praktischen Einleitung“ zum „Grundriß d Kolloidchem“ 3 Aufl (S 9ff) gegebenen Hinweise auf einfachere apparative Anordnungen

²⁾ Anmerk b d Korr In neuerer Zeit ist von W Mecklenburg (Z f anorg Chem 1912, S 207ff) ein weiterer Apparat in Gemeinschaft mit S Valentiner angegeben worden, anscheinend ohne Kenntnis der ganz analogen Apparate von W Steubing, W H Klesom usw

Lichtquellen auch der Nachweis optischer Heterogenität mittels des Tyndallkegels eine Grenze haben muß. Als intensivste Lichtquellen kommen für den Tyndallkegel heute in Frage direktes Sonnenlicht und Bogenlicht.

Von Wichtigkeit ist weiterhin die scharfe Unterscheidung des Tyndallkegels vom Fluoreszenzkegel. Bekanntlich lassen viele feste und flüssige Systeme, z. B. Uranglas und verdünnte Eosinlösung, ebenfalls ein hindurchgeschicktes Lichtbündel aufleuchten, ohne daß die Systeme übermolekulare Dispersitätswerte zu besitzen brauchen. Dieses Fluoreszenzlicht läßt sich nun auf mehrfache Weise von dem Tyndalllicht unterscheiden¹⁾. Zunächst ist das Fluoreszenzlicht regelmäßig gefärbt, findet sich ein weißer (oder bläulichweißer) Lichtkegel, so handelt es sich sicher nicht um Fluoreszenz, sondern um Tyndalllicht. Allerdings ist auch ein zweifelstreier Tyndallkegel nicht selten farbig, so daß dieser Unterschied nur in ausgewählten Fällen zur Charakterisierung ausreicht. Sodann ist es eine Eigentümlichkeit der Fluoreszenz, einfallende Strahlen kürzerer Wellenlänge in solche von größerer umzuwandeln, sehr selten umgekehrt (Stokes' Gesetz). Beleuchtet man also mit einfarbigem Licht, so nimmt ein Tyndallkegel die Farbe des beleuchtenden Lichtes an, ein Fluoreszenzkegel dagegen eine davon verschiedene. Benutzt man nur kurzwellige Strahlen zur Beleuchtung (violett, ultraviolett), so verschwindet der Tyndallkegel mehr oder weniger, nicht jedoch der Fluoreszenzkegel. Umgekehrt verschwindet meist der Fluoreszenzkegel, wenn man die kurzwelligen Strahlen durch eine Gelbscheibe, Pikrinsäure usw. von der Beleuchtung ausschaltet, während ein Tyndallkegel hierdurch nur gelblich gefärbt wird. Schaltet man schließlich vor das Gefäß ein Lichtfilter, und vor das Auge ein zweites, dem ersteren genau komplementäres, so verschwindet der Tyndallkegel, während Fluoreszenzlicht erhalten bleibt. Endlich gibt es noch ein drittes Mittel im Polarisationsapparat (Nicol), auf das bereits in der Einleitung hingewiesen wurde. Wie im Kap. 4 über die Polarisationserscheinungen näher ausgeführt werden wird, ist das von

¹⁾ Siehe insbesondere G. Stokes, Phil. Trans. Roy. Soc. 143, II, 463 (1852), 143, III, 385 (1853), auch in Pogg. Ann. Erg.-Band 4, 177 (1854), sowie W. Spring, Rec. trav. chim. Pays Bas 18, 1, 153, 233 (1899).

Dispersoiden seitlich ausgestrahlte Trübungs- oder Tyndalllicht zum größten Teile polarisiert, im Gegensatz zu dem unpolarisierten Fluoreszenzlicht. Schaltet man also einen Nikol ein, so verschwindet das Tyndalllicht zweimal beim Drehen desselben, während bei reiner Fluoreszenz das Licht unabhängig von der Stellung des Analysators erhalten bleibt. Allerdings kommt es nun sehr häufig vor, daß ein System sowohl Fluoreszenz- als auch Tyndalllicht zeigt. Solche Systeme sind z. B. Lycopodium-Samen in Wasser (G. Stokes), Tannin in Essigsäure (W. Spring), konzentriertere wäßrige Lösungen von Magdalarot, Fluorescein usw. in neutralem Medium (nach eigenen Beobachtungen). Durch Bestimmung des bei maximaler Dunkelheit im Nikol eintretenden Lichtverlustes, welchem der Anteil des Fluoreszenzlichtes im Kegel entspricht, lassen sich diese beiden Erscheinungen auch quantitativ voneinander sondern.

Über die Fehlerquellen, die in der Schwierigkeit der Vermeidung von Unreinigkeiten liegen, siehe weiter unten Abschnitt 3.

2 Verbreitung des Tyndallkegels bei submolekularen Dispersoiden

Bei Suspensionen und Suspensoiden tritt der Tyndallkegel meist besonders kraftig auf, entsprechend den hier besonders günstigen Trübungsbedingungen. Beobachtungen über das Tyndallphänomen an diesen Systemen sind gemacht worden von M. Faraday (l. c., Goldsole), A. J. A. Prange¹⁾ (Silbersole), H. Picton und S. E. Linder²⁾ (vorwiegend Sulfidsole), G. Bredig³⁾ (elektrisch zerstaubte Metallsole), K. Stoeckl und L. Vanino⁴⁾ (Metallsole), W. Spring⁵⁾ (sehr verschiedene organische und anorganische Sole) und vielen andern. Auch bei emulsoiden Systemen verschiedenster Art kann das Tyndalllicht konstatiert werden, z. B. bei Erweißkörpern, Gelatine, Starke, Seifen, Kiesel-

¹⁾ A. J. A. Prange, Rec. trav. chim. Pays-Bas 9, 123 (1890)

²⁾ H. Picton und S. E. Linder, Journ. Chem. Soc. 61, 137, 148 (1892)

³⁾ G. Bredig, Z. f. angewandte Chem. 1898, S. 951

⁴⁾ K. Stoeckl und L. Vanino, Z. f. physik. Chem. 30, 98 (1899)

⁵⁾ W. Spring, Rec. trav. chim. Pays-Bas, 18, 1, 153, 233 (1899)



Tyndallphanomen

Die unter möglichst gleichen Umständen photographierten Lichtkegel entsprechen von oben nach unten folgenden Flüssigkeiten 1 dest Wasser, 2 konz Rohrzuckerlösung, 3 Kongoblau, 4 Mastixsuspension (sehr hochdispers und stark verdünnt)

saure, ferner bei den zwischen Suspensoiden und Emulsoiden stehenden Metallhydroxyden usw *) Wegen Einzelheiten sei auf den folgenden Abschnitt „Ultramikroskopie“, sowie auf die oben eortierten Tribungserscheinungen in emulsoiden Systemen verwiesen, Phänomene, die durch Anwendung einseitiger Belichtung unmittelbar zu analogen Tyndallerscheinungen werden Auch emulsoide Organosole, z B alkoholische Harzlosungen, sind von W Spring (l c) untersucht worden, ferner kritische Gemische und kristallinische Flüssigkeiten (siehe Literatur S 65 sowie weiter unten)

Neben Dispersoiden mit flüssigem Dispersionsmittel zeigen auch solche mit gasförmigem und festem Dispersionsmittel das Tyndallphänomen Die Versuche von J Tyndall (l c) selbst wurden, wie erwähnt, an photochemisch erzeugten Nebeln angestellt Ferner wird die Tyndallwirkung des Rauchs (Tabak-, Phosphorrauch usw) bei optischen Demonstrationen bekanntlich benutzt, um den „Weg“ der Lichtstrahlen sichtbar zu machen Auch die Hufe des Mondes, die im Winter durch Brechung, Reflexion und Beugung des Lichtes an dem Dispersoid Luft-Eiskristalle, im Sommer an dem System Luft-Wassertropfen zustande kommen, stellen ein kosmisches Tyndallphänomen dar Von festen Dispersoiden, die einen ausgesprochenen Tyndallkegel zeigen, seien genannt Rubinglas, farbiges Steinsalz usw †)

Einige solcher Tyndallkegel sind nach photographischen Aufnahmen des Verfassers auf Tafel III wiedergegeben worden Der oberste Kegel zeigt gewöhnliches destilliertes Wasser, der zweite Kegel eine konzentrierte Rohrzuckerlösung (siehe hierzu Abschn 5), der dritte ein Kongoblausol (hergestellt durch Zugabe einer Spur Saure zu einer Kongorotlösung), der vierte endlich den außerordentlich intensiven Kegel eines

*) Anm b d Korr Eine ausführlichere Untersuchung des Tyndalllichtes eines solchen Systems (Zinnsaure) ist kürzlich von W Mecklenburg (Z f anorg Chem 1912, S 207) gegeben worden

†) Über die seitliche Strahlung in verschiedenen, darunter gewöhnlichen und optischen Gläsern vgl D Brewster, Poggendorfs Ann 78, 531 (1848), M Faraday, Phil Trans 147, 170 (1857), Phil Mag 14, 417, 512 (1857), A Lallemant, Compt rend 69, 189, 1294 (1869), E Lommel, Wiedem Ann 8, 113 (1878), W Spring, Rec trav chim Pays-Bas 19, 339 (1900), M Faraday und W Spring untersuchten u a auch gefärbte Gläser (Rubinglas, Aventurinias usw)

sehr verdünnten, nur schwach truben Mastixsols, hergestellt durch Eintropfen sehr verdünnter alkoholischer Mastixlösung in dest Wasser Tyndallkegel von Goldsolen finden sich weiter unten auf der farbigen Tafel A, solche von Emulsoiden (Gelatine, Kieselsäure) ebenfalls unten, S 155 ff

3 Einfluß des Dispersionsmittels auf den Tyndallkegel.

Es erscheint auf Grund jeder Theorie der Trübung plausibel, daß bei Variation des Dispersionsmittels und Beibehaltung der dispersen Phase auch die optischen Eigenschaften des ganzen Systems variieren werden, entsprechend der Tatsache, daß sowohl Brechung und Spiegelung als auch die Beugung des Lichtes vom Unterschied der optischen Konstanten beider Phasen abhängen. Man kann also voraussehen, daß ein und derselbe Stoff in zwei verschiedenen Dispersionsmitteln verteilt auch zweierlei Tyndalllicht geben wird. Indessen kommen zu diesen rein optischen Wirkungen einer Variation des Dispersionsmittels noch viel tiefergreifende, die darauf beruhen, daß ein und derselbe Stoff in verschiedenen Medien sich mit sehr verschiedenem Dispersitätsgrade freiwillig zerteilen kann. So löst sich z. B. Tannin nach den Untersuchungen von E. Paterno¹⁾ in Wasser kolloid, in Eisessig dagegen molekulardispers auf, wie u. a. aus Siedepunkts- und Gefrierpunktsbestimmungen hervorgeht. Ähnliches gilt für manche Farbstoffe, z. B. Fuchsin in Wasser und Alkohol usw. W. Spring (l. c.) hat nun den Tyndallkegel solcher Stoffe in verschiedenen Dispersionsmitteln miteinander verglichen und interessante Analogien gefunden. Während z. B. Tannin in wäßriger Lösung einen sehr intensiven Lichtkegel gibt, zeigt die essigsäure Lösung zwar ebenfalls noch seitliche Ausstrahlung, indessen doch eine solche von merklich geringerer Intensität. Noch überzeugender waren die Versuche mit Farbstoffen. Fuchsin in Wasser gab einen intensiven Kegel, während eine gleich stark gefärbte alkoholische Lösung den Lichtstrahl nicht stärker zeigte als der Alkohol allein. Dasselbe galt für Vesuvín. Die Unterschiede werden am deutlichsten bei relativ verdünnten Systemen. Man kann also Auftreten und Intensität des Tyndallkegels benutzen, um

¹⁾ E. Paterno, Z. f. physik. Chem. 4, 457 (1890)

sich in erster Annäherung qualitativ von dem verschiedenen Dispersitäts- resp. Solvatationsgrade analog zusammengesetzter disperser Systeme zu überzeugen

4 Tyndallkegel bei hochdispersen Systemen, Verhalten „homogener“ Stoffe

Schon aus dem im vorigen Abschnitt beschriebenen Verhalten des molekulardispersen Tannins in Eisessig ergibt sich die Vermutung, daß anscheinend auch Molekulardispersoide den Tyndallkegel zeigen können. Ja die Angabe, daß eine alkoholische Fuchsin- oder Vesuvianlösung einen „nicht stärkeren Lichtkegel zeigte als das reine Lösungsmittel selbst“, führt sogar zu der Möglichkeit, daß auch sogenannte „homogene“ Flüssigkeiten seitliche Ausstrahlung zu geben vermögen. Es erhebt sich nun sofort die interessante Frage, ob hier ein tatsächliches Phänomen der reinen Flüssigkeit, mit anderen Worten eine Abbeugung der Flüssigkeitsmolekel selbst, oder aber die Wirkung von Verunreinigungen vorliegt. Offenbar muß diese Frage nach dem Tyndallphänomen der reinen Dispersionsmittel zuerst ihre Erledigung finden, ehe man die Frage nach dem Vorhandensein der seitlichen Ausstrahlung z. B. bei chemisch heterogenen Molekulardispersoiden erörtern kann.

A. Lallemand¹⁾, der eine große Anzahl sorgfältig destillierter organischer Flüssigkeiten untersuchte, fand regelmäßig einen Tyndallkegel, obschon von Fall zu Fall in wechselnder Stärke. Er schloß daraus, daß bei jedem Körper ein dem „Durchlassigkeitskoeffizienten komplementäre Koeffizient der (seitlichen) Strahlung existiert“. Gegen diese Auffassung wandte sich J. L. Soret²⁾, der auf die große Schwierigkeit der Vermeidung von feinsten Unreinigkeiten hinwies. In der Tat ist auch in der Folge immer wieder diese Fehlerquelle hervorgehoben worden (D. Konowalow³⁾, C. A. Lobry de Bruyn⁴⁾, R. Zsigmondy⁵⁾ usw.). Indessen zeigte

¹⁾ A. Lallemand, Compt. rend. 69, 189, 1294 (1869).

²⁾ J. L. Soret, ibid. 69, 1192 (1869).

³⁾ D. Konowalow, Annal. d. Physik 10, 360 (1903), 12, 1160 (1905).

⁴⁾ C. A. Lobry de Bruyn, Rec. trav. chim. Pays-Bas 23, 167 (1904).

⁵⁾ R. Zsigmondy, Z. Erkenntnis der Kolloide, Jena 1905, 88, 161 ff.

W Spring (1 c) in einer ingeniosen Untersuchung, daß es doch möglich ist, wenigstens Wasser so zu reinigen, daß der Tyndallkegel bei subjektiver Betrachtung verschwindet, oder daß es, um einen von J Tyndall eingeführten Ausdruck zu gebrauchen, „optisch leer“ wird. Die wichtigsten Resultate dieser Untersuchungen von W Spring sind folgende:

Wiederholte Destillation und Filtration durch Waite (letzteres ein Verfahren, das gestattet, Luft optisch leer zu machen), hatten nicht nur nicht den gewünschten Erfolg, sondern verschlimmerte die Verunreinigung¹⁾. Etwas bessere Resultate ergab Schütteln mit Knochenkohle. Ein bei subjektiver Betrachtung völlig optisch leeres Wasser erhielt W Spring mit folgenden zwei Methoden. Wie hier nicht näher ausgeführt werden kann, bewegen sich bekanntlich disperse Teilchen im elektrischen Feld, d h sie wandern im allgemeinen zu einer oder beiden Elektroden, falls ein Strom durch das Dispersoid geschickt wird (Elektrophorese). Es gelingt auf diese Weise, das Wasser z B in einem U-Rohr völlig von seinen Staubeilchen zu klären, so daß der Tyndallkegel verschwindet. Dies gilt speziell bei Beleuchtung des anodischen Schenkels des Gefäßes, entsprechend dem in der Regel negativen Ladungssinn und der anodischen Wanderung der am häufigsten in Wasser vorhandenen Verunreinigungen. Die zweite Methode bestand in der Erzeugung eines flockigen gelatinösen Niederschlags im Wasser, der bei seinem Absetzen die schwebenden Staubeilchen einhüllte und mit niederriß. Solche gelatinöse Niederschläge, die sich hierzu eignen, sind z B Kalziumsilikat (gebildet aus verdünnter Kieselsäure und Kalkwasser), Kalziumkarbonat (aus Kohlensäure und Kalkwasser), Metallhydroxyde aller Art usw. Die nach dem Absetzen überstehende Flüssigkeit erwies sich, falls sie vor Berührung mit der stets staubhaltigen Luft geschützt wurde, in der Tat ebenfalls als optisch leer.

¹⁾ Dies gilt nicht für die Filtration durch Tonkerzen oder Pukall-, Berkefeld- usw.-filter. In der Tat sind keramische Filter eins der besten und einfachsten Mittel zur Erzielung praktisch optisch leeren Wassers (siehe W Biltz und W Gahl, Nachr d Ges d Wiss Göttingen 1904, S 302ff), auch nach eigenen Erfahrungen des Verfassers.

Erwähnt sei ferner, daß u a C A Lobry de Bruyn¹⁾ diese Versuche von W Spring im Wasser mit gleichem Erfolg wiederholt hat. Als besonders günstiges Niederschlagsmittel empfiehlt dieser Forscher Zinkhydroxyd (gebildet aus äquivalenten Mengen von Zinksulfat und Kalilauge). Endlich geben S Battelli und Pandolfi²⁾ an, durch Destillation unter Luftabschluß praktisch optisch leere Flüssigkeiten erhalten zu haben.

Zur Aufbewahrung solchen optisch leeren oder doch sehr reinen Wassers (wegen seiner Wichtigkeit für ultramikroskopische Untersuchungen auch „Ultrawasser“ genannt) dienen zweckmäßig Flaschen mit langem gebogenen Hals. Gefäße mit eingeschliffenem Deckel sind unbedingt zu vermeiden, besser eignen sich Korkstopfen mit Stanniolpapier.

Obgleich hiermit der wichtige Nachweis erbracht worden ist, daß es tatsächlich (im sichtbaren Spektrum und bei subjektiver Betrachtung) optisch leeres Wasser gibt, ist mit diesem Versuch die Frage noch keineswegs entschieden, ob auch der Tyndalleffekt organischer Flüssigkeiten nur auf analogen Verunreinigungen beruht. Es erscheint durchaus möglich (s w u), daß empfindlichere z B photographische Methoden Seitenlicht auch noch in solchen Fällen nachweisen können, in denen die subjektive Betrachtung ein negatives Resultat ergibt. W Spring glaubte diese Frage mit seinen Methoden nicht entscheiden zu können, da letztere nur in elektrolytisch leitenden Systemen anwendbar sind. Dieser Einwand ist indessen nicht stichhaltig, da, abgesehen davon, daß bekanntlich auch viele organische Flüssigkeiten ionisieren, wenn schon in meist schwächerem Maße, und Niederschlagsreaktionen der mannigfaltigsten Art in ihnen möglich sind³⁾, auch in Flüssigkeiten wie Terpentinol usw. kataphoretische Wanderungen stattfinden können (siehe Grundr. 1. Aufl. 1909, S. 235). Die Frage nach dem Auftreten des Tyndallphänomens in orga-

¹⁾ C A Lobry de Bruyn, *Rec. trav. chim. Pays-Bas* 23, 155 (1904).

²⁾ Battelli und Pandolfi, *Il Nuov. Cim.* (4) 9, 329 (1899).

³⁾ Vergleiche z B die von C Kahlenberg (*Trans. Amer. Electrochem. Soc.* 18, 103, 1910, daselbst weitere Literatur) in organischen Lösungsmitteln erhaltenen Niederschlagsreaktionen.

nischen „homogenen“ Flüssigkeiten ist also noch immer ein offenes, aber experimentell durchaus zugängliches Problem.

Tatsächlich läßt sich nun umgekehrt theoretisch wie phänomenologisch ein Tyndallkegel auch in analytisch-chemisch homogenen Systemen erwarten, und zwar bei den als „Isodispersoide“ charakterisierten Stoffgemengen (siehe Grundr. III Aufl S 128 ff). Es sind dies im extremen Falle grob oder gar nicht disperse Gemische allotroper Formen eines Elementes, wie z B bei den Schwefelschmelzen, oder aber (bei Verbindungen) analoge Gemische von isomeren, polymeren usw Formen (Styrol + Metastyrol, Formaldehyd + Paraldehyd, Amylen + Diamylen, Isopren + Kautschuk usw). Da nun allotrope, isomere und polymere Formen in der Mehrzahl der Fälle auch optisch, z B in bezug auf ihr Brechungsvermögen verschieden sein werden, so können offenbar bei genügend grobem Dispersitätsgrad auch in diesen „isodispersen“ Systemen optische Oberflächen und damit Tyndallkegel auftreten. Tatsächlich zeigen solche Systeme bei gewöhnlicher Betrachtung schon eine ganze Anzahl von Trübungserscheinungen. Die größeren Mengen von „unlöslichem“ Schwefel (S_{μ}) enthaltenden roten Schwefelschmelzen sind undurchsichtig, verglichen mit den hellgelben unterhalb 160° erhältlichen einkomponentigen Schwefelschmelzen¹⁾, die Systeme Styrol + Metastyrol zeigen die mannigfaltigsten Variationen in bezug auf Durchsichtigkeit („weiß“ bis glasklar), dasselbe gilt für Isopren + Kautschuk usw. Es wäre von großem Interesse, eine Untersuchung des Tyndalllichtes gerade solcher Systeme anzustellen. Endlich schließen sich hier auf hochdispersem Gebiete die sog „assoziierten“ oder anomalen Flüssigkeiten an²⁾, in denen man im extremen Fall das Auftreten von Diskontinuitäten annehmen kann, die sich noch innerhalb der molekularen Dimensionen bewegen. Allerdings kommen neuere Molekulartheoretiker bei der Berechnung derartiger Molekulanhaufungen in assoziierten Flüssigkeiten zu derartig großen Dimensionen, daß sie bereits von „Tropfen“ der Polymere innerhalb des monomeren Dispersionsmittels sprechen³⁾.

¹⁾ Siehe hierzu Grundr. 3 Aufl. S 131, Koll.-Zeitschr. 12, 220 (1913).

²⁾ Siehe Grundr. 3 Aufl. S 128 ff.

³⁾ Siehe z B K. Drucker, Z. f. physik. Chem. 67, 634 (1909).

Es steht also für den Verfasser außer Frage, daß auch „reine“ Stoffe, spez. assoziierte Flüssigkeiten, unter Umständen das Tyndallphänomen zeigen können, da die Übergänge zwischen molekular- und grobdispersen Isodispersoiden durchaus stetig erscheinen. Eine solche möglichst quantitative Untersuchung mit einem genaueren ev. auch photographischen Strahlungsmesser wie etwa denen von Keesom oder W. Steubing, sowie unter geeigneten Versuchsbedingungen (tiefe Temperaturen, möglichst plötzliche Abkühlung vorerwärmter Systeme usw.) könnte vielleicht wichtige Resultate ergeben. Tatsächlich liegen übrigens auch Angaben vor, gemäß welchen einzelne organische Stoffe auf keine Weise „optisch leer“ zu bekommen sind. Dies gilt z. B. für Äther (The Svedberg¹⁾).

Schließlich ist aber darauf hinzuweisen, daß nach Lord Rayleigh²⁾, M. Planck³⁾ u. a. eine der diffusen Beugung entsprechende Störung der Lichtwellen auch noch von optischen Diskontinuitäten ausgeht werden kann, die durchaus molekulare Dimensionen besitzen. So hat der erstgenannte Forscher seine Strahlungstheorie erweitert auf Teilchen, die nur ein Tausendstel der halben Wellenlänge des Lichtes als Durchmesser haben, d. h. ca. 0.2μ (Durchmesser des Stärkemolekuls ca. 5μ). Es sind dies also durchaus schon „molekulare“ Dimensionen. M. Planck hat ferner diese Theorie angewandt auf die Strahlung von Atomen und Elektronen und auf diese Weise u. a. auch eine ganze Theorie der Dispersion des Lichtes in Gasen usw. entwickelt. Ja, die von G. Mie gegebene Theorie der Strahlung von Metalldispersoiden (siehe oben S. 86 ff.) gestattet sogar eine Extrapolation auf unendlich feine Teilchen, ohne daß die berechneten Strahlungsintensitäten Null werden, wie aus Fig. 12, S. 86 hervorgeht, vorausgesetzt natürlich, daß auch bei diesen Dimensionen die den optischen Konstanten von Dispersionsmittel und disper. Phase entsprechende optische Diskontinuität erhalten bleibt. Wie ersichtlich, ist zum mindesten theoretisch eine Dispersitätsgrenze

Molekular kinetik usw. Leipzig, 1913, H. Schade, Koll.-Zeitschr. 7, 26 (1910), W. Spring, Koll.-Zeitschr. 7, 23 (1910).

¹⁾ The Svedberg, Koll.-Zeitschr. 6, 135 Anm. 3 (1909).

²⁾ Lord Rayleigh, Phil. Mag. (5) 47, 375 (1899).

³⁾ M. Planck, SB. Ak. Wiss. Berlin 1901, 740.

nicht nachweisbar, bei der Strahlungserscheinungen in Dispersoiden aufhören mußten. Die praktische Grenze wird in erster Linie durch den Mangel genügend intensiver Lichtquellen gegeben, wie oben S. 98 auseinandergesetzt wurde.

5. Tyndallkegel bei hochdispersen Systemen, Verhalten von „Losungen“

Die Tatsache, daß nach den Versuchen von W. Spring Wasser, wenigstens bei Zimmertemperatur, praktisch optisch leer erhalten werden kann, gestattet nun auch eine etwas sichere Behandlung der Frage nach dem Auftreten des Tyndallkegels in chemisch heterogenen hochdispersen Systemen, speziell in den „echten“ oder molekulardispersen Lösungen. Die wichtigsten Untersuchungen über diese Frage verdanken wir wiederum W. Spring¹⁾, ferner Lobry de Bruyn und seinen Mitarbeitern²⁾ und A. Coehn³⁾.

Bei Anwendung seiner Methoden zur Darstellung optisch leerer Flüssigkeiten bei anorganischen Salzlosungen (Zugabe von einigen Tropfen der Reaktionskomponenten von kolloid Metallhydroxyds, Gelbildung, Schütteln und Absetzenlassen) fand W. Spring, daß sämtliche untersuchten Alkali- und Erdalkalimetallsalze optisch leer waren, allerdings, wie sich später herausstellte, nur bei geringeren Konzentrationen. Ebenfalls praktisch optisch leer waren die Chloride, Sulfate und Nitrate von Zink, Kadmium, Mangan und Nickel. Dagegen ergaben die (neutralen) Salze von Aluminium, Eisen, Chrom, Kupfer, Blei, Quecksilber einen deutlichen Tyndallkegel, obgleich sie bei gewöhnlicher Betrachtung völlig durchsichtig erschienen. Man darf hieraus nun nicht folgern, daß z. B. die Moleküle des Aluminiumchlorids resp. die Ionen Al^{3+} und Cl^{-} selbst das Licht abbeugten. Es sind vielmehr vermutlich die hydrolytischen Spaltprodukte, speziell die Metallhydroxyde, die bei neutraler Lösung gebildet und in hochdisperser bis kolloider,

¹⁾ W. Spring, l. c. 1899, ferner Bull. l'Acad. Roy. Belg. 3 Sér. 35, 300 (1899), Public. du Congr. de Chim. et Pharm. Liège 1905, 1, 229–317 (Liege, Vaillant-Carmanne), Koll.-Zeitschr. 7, 23 (1910).

²⁾ C. A. Lobry de Bruyn, Rec. trav. chim. Pays-Bas 19, 251 (1900), 23, 155 (1904).

³⁾ A. Coehn, Physik. Zeitschr. 10, 525 (1909), Autoreferat Koll.-Zeitschr. 6, 54 (1910), Z. f. Elektroch. 15, 652 (1909).

jedenfalls aber in submolekularer Form sich abgeschieden finden. In der Tat verschwindet auch der Tyndallkegel in den meisten dieser Fälle bei Zusatz von Säure, entsprechend dem hierdurch bewirkten Rückgang der Hydrolyse¹⁾

Wie erwähnt, stellte sich bei eingehenderer Untersuchung heraus, daß die angegebenen Resultate nur für relativ verdünnte Lösungen gelten, in höheren Konzentrationen erwiesen sich auch z. B. die Lösungen der Nitrats, Chloride und Bromide des Kaliums als deutlich heterogen (siehe hierzu Abschn. 6). Es ist dies ein Hinweis darauf, daß anscheinend nicht nur die Folgen der Hydrolyse für die Erscheinung verantwortlich gemacht werden können. Denn abgesehen davon, daß in den genannten Lösungen von Alkalisalzen kein unlösliches Hydrolyseprodukt erscheint, ist bekanntlich die Hydrolyse am größten in den verdünntesten Lösungen.

Ganz analoge, nur noch ausgesprochenere Erscheinungen fanden C. A. Lobry de Bruyn und L. H. Wolff (l. c.), sowie in neuerer Zeit A. Coehn (l. c.) auch an „echten“ Lösungen gut kristallisierender Nichtelektrolyte, speziell an Lösungen verschiedener Zuckerarten. Die erstgenannten Forscher stellten fest, daß wäßrige Lösungen von Saccharose, Raffinose und Glukose in höheren Konzentrationen deutlich optisch heterogen waren. Ein schwacher Kegel ist bereits vorhanden bei 5% Raffinose und 6% Saccharose, die Intensität des Kegels nimmt zu bei 16 und 25%. Erwähnt sei, daß natürlich auch diese Zuckerlösungen optisch gereinigt wurden (mit Zinkhydroxyd), ohne daß sich hierdurch das Resultat änderte. Auch A. Coehn konnte in 0.5 normaler Rohrzuckerlösung, die nach dem Springschen Verfahren parallel mit gewöhnlichem Wasser „optisch gereinigt“ wurde, mit voller Deutlichkeit bei Bestrahlung mit Sonnenlicht einen Tyndallkegel feststellen. In der Tat eignet sich Rohrzuckerlösung direkt zur Demonstration des Tyndallkegels, wie der Verfasser aus eigener Erfahrung kennt. Fig. 2 auf Tafel II gibt eine entsprechende photographische Aufnahme des Tyndallkegels einer kaltgesättigten Rohrzuckerlösung.

¹⁾ Bezüglich der optischen Heterogenität von Sublimatlösungen vgl. auch die Arbeit von H. W. Fischer und E. Brieger, Koll.-Zeitschr. 7, 196 (1910).

Die Erklärung für diese bemerkenswerte Tatsache kann offenbar nur darin gesucht werden, daß auch die genannten molekulardispersen Lösungen konzentrationsvariable Dispersoide sind, derart, daß sie entsprechend dem Verhalten von konzentrationsvariablen Dispersoiden¹⁾ bei höheren Konzentrationen grober dispers werden. Es treten Molekeln, vermutlich einschließlich ihrer Hydrathüllen, zu größeren Komplexen, physikalisch gesprochen zu Tropfchen zusammen, so daß z. B. eine konzentrierte Rohrzuckerlösung den Charakter eines emulsoiden Kolloids annimmt. Das Erlangen eines derartig groben Dispersitätsgrades bei höherer Konzentration erscheint um so leichter, je größer das Molekül der dispersen Phase an und wie sich ist und je ausgiebiger und schneller bei Konzentrationserhöhung Assoziationen und Polymerisationen stattfinden. Man kann weiterhin vermuten, daß diese Konzentrationsvariabilität des Dispersitätsgrades zunehmen wird mit der Größe des Hydratationsgrades der dispersen Phase. Daß auch bei Elektrolyten derartige Änderungen der dispersen Phase auftreten können, lehren bekanntlich die Anomalien konzentrierter und speziell „starker“, d. h. vermutlich auch stark hydratisierter Elektrolyte²⁾.

Von weiteren hochdispersen Systemen, die C. A. Lobry de Bruyn untersuchte, zeigten keinen Lichtkegel 10% Harnstoff, Azetamid, Äthyl- und Methylalkohol in Wasser, während das Resultat bei 10% Propyl- und Isobuthylalkohol in Wasser zweifelhaft blieb. Dagegen gab einen deutlichen Tyndalleffekt in Wasser gelöste kristallisierte Phosphormolybdänsäure. Der genannte Forscher kommt nun zum Schluß, daß nur Stoffe, die ein höheres Molekulargewicht haben, in wässriger Lösung einen Tyndallkegel geben können. In der Tat beträgt das Molekulargewicht von Saccharose 342, von Raffinose 504, von kristallisierter Phosphormolybdänsäure ($P_2O_5 \cdot 24 MoO_3$) ca. 3600.

Schließlich kamen auch nichtwässrige Dispersoide zur Untersuchung. Einen Kegel ergaben z. B. NaJ in Äthylalkohol,

¹⁾ Näheres über solche Systeme vgl. Grundriß 3. Aufl. S. 39 ff., 52 ff. usw.

²⁾ Siehe z. B. K. Drucker, Die Anomalie der starken Elektrolyte, Ahrensche Sammlung, Stuttgart 1905, ferner die neueren Arbeiten von G. Buchbock, E. Washburn, H. Jones usw. in der Z. f. physik. Chemie.

ferne: die Benzoylather von Mannit, Duleit, Raffinose, Tri-
stearin (Mol-G 800—1300) in Methylalkohol, Chloroform und
Essigäther

**6 Zeitliche Änderung des
Tyndalllichtes hochdispers-
ser Systeme**

Es erscheint nach den Ausführungen über die Variation der Trübung bei verschiedenen Zustandsänderungen, u. a. auch bei den sog. spontanen Änderungen mit der Zeit einleuchtend, daß auch das viel empfindlichere Tyndallphänomen entsprechende Variationen aufweist. Bezüglich kolloider und grobdisperser Systeme kann daher auf die oben gemachten Ausführungen verwiesen werden. Indessen hat die größere Empfindlichkeit des Tyndallversuches es W. Spring (l. c. 1910) ermöglicht, auch in molekular-dispersen Systemen, sogar in Elektrolyten zeitliche Variationen der optischen Heterogenität festzustellen. W. Spring verwahrte eine Anzahl von Lösungen, die sämtlich einen Tyndallkegel kurz nach ihrer Herstellung zeigten, vier Jahre auf unter Luft- und Lichtabschluß. Es zeigte sich, daß alle eine Abschwächung der Trübung erlitten hatten, alle waren im Verlaufe der Zeit klarer geworden. Gleichzeitig ergab sich mit einer Ausnahme (Kaliumbichromat) eine merkliche Zunahme des elektrischen Widerstandes. Folgende Tabelle zeigt diese Resultate¹⁾.

Eine Diskussion der Resultate ergibt, daß nach W. Spring experimentelle Fehler nicht zur Erklärung dieses merkwürdigen Verhaltens herangezogen werden können, ein Heraus-treten basischer Bestandteile aus dem Glase sollte z. B. eine etwaige Hydrolyse und damit die Trübung vermehren statt vermindern. Die Abnahme der Leitfähigkeiten beim einfachen Stehen ist übrigens schon von F. Kohlrausch²⁾ bei anorganischen Salzlösungen beobachtet worden. W. Spring kommt zu dem interessanten Schluß, daß wahrscheinlich „die Lösung eines Salzes in Wirklichkeit nicht nach seiner scheinbaren Flussigmachung beendet ist, sondern erst nach längerer Zeit abläuft, weil vielleicht nicht alle Molekülkomplexe zu gleicher Zeit den Zu-

¹⁾ Bezüglich experimenteller Einzelheiten vgl. die Originalabhandlung Koll. Zetschr. 7, 22, 50 (1910).

²⁾ F. Kohlrausch, Wiedem. Ann. d. Physik 28, 175 (1885).

Tab 9

Veränderungen der Trübung und des elektrischen Widerstandes von Salzlosungen mit der Zeit nach W Spring¹⁾

| Name des Salzes | Prozentgehalt | Optisches Verhalten | | Elektrischer Widerstand in Ohms | | | |
|--------------------|---------------|---|-----------------------|---------------------------------|-----------------|------------------|-------------|
| | | a nach Herstellung | b nach 4 Jahren | Temperatur | a nach 4 Jahren | b frische Lösung | c Differenz |
| Natriumsulfat | 12.2 | Tyndallkegel in sämtlichen Lösungen positiv | fast leer | 16.5° | 125 | 122.2 | 2.8 |
| Kaliumnitrat | 8 | | fast leer | 15° | 69 | 67 | 2 |
| " | 13 | | sehr wenig erleuchtet | 15.5° | 76.4 | 73 | 3.4 |
| Kaliumbromid | 20 | | sehr starker Kegel | 15.5° | 82.4 | 81.6 | 0.8 |
| Kaliumbichromat | 1 | | leer | 18° | 689 | 1257 | — |
| Ammoniumchlorid | 20 | | nahezu leer | — | — | — | — |
| Ammoniumkarbonat | 5 | | fast ganz leer | — | — | — | — |
| Aluminiumchlorid | 20 | | schwach erleuchtet | 20° | 81.1 | 73.3 | 7.8 |
| Zinksulfat | 29 | | fast leer | 17° | 198.5 | 177.7 | 20.8 |
| Kupfersulfat | 20 | | fast leer | 20° | 196.3 | 190.1 | 6.2 |
| Kupferchlorid | 11.25 | | fast leer | 19° | 109.2 | 103.5 | 5.7 |
| Manganchlorid | 10 | | leer | 20° | 80.2 | 80.5 | 0.3 |
| Quecksilberchlorid | 4 | | fast leer | — | — | — | — |
| Silbernitrat | 10 | | fast leer | — | — | — | — |
| Platinchlorid | 6—7 | | leer | — | — | — | — |
| Bleiazetat | 10 | | fast leer | — | — | — | — |

stand ihrer größten Verteilung oder der Einfachheit erreichen können.“ Dieser Schluß entspricht durchaus auch den im vorliegenden Buche wie überall vertretenen Kontinuitätsvorstellungen des Verfassers über die Beziehungen zwischen molekular- und submolekulardispersen Systemen

¹⁾ Eine Fortführung und Erweiterung dieser Untersuchungen erscheint in mehrfacher Hinsicht von großem Interesse, die geplante Weiterführung der Arbeiten durch W Spring selbst wurde durch den Tod dieses ausgezeichneten Forschers (1911) unterbrochen

7. Ultravioletter Tyndallkegel

Wie erörtert stellt das Tyndallphänomen nur eine besonders günstige und empfindliche Versuchsanordnung dar zur Analyse der Trübung oder optischen Heterogenität höchst disperser Systeme, der diffusen Beugungsstrahlung. Es gelten in m a W für das Zustandekommen des Tyndalleffektes dieselben allgemeinen optischen Prinzipien, wie sie im vorhergehenden Kapitel spez S 18 ff entwickelt worden sind. Die nähere Überlegung zeigt nun, daß von den verschiedenen Faktoren, welche speziell nach der Rayleighschen Theorie der Beugungsstrahlung für die Intensität des Tyndallkegels in Frage kommen, die Wellenlänge des Lichtes auch beim Tyndallkegel eine ganz besonders wichtige und interessante Rolle spielt. Nun gehört eine nähere Besprechung der Beziehungen zwischen Wellenlänge und Tyndallphänomen offenbar in das Kapitel über Farben kolloider Systeme. Indessen soll hier auf einen Zusammenhang aufmerksam gemacht werden, in dem die Wellenlänge einen entscheidenden Einfluß auch auf die Nachweisbarkeit von Trübungs- oder optischen Heterogenitätserscheinungen ausübt.

Aus den bekannten Formeln von Lord Rayleigh folgt, daß die Intensität des seitlich ausgestrahlten Lichtes umgekehrt proportional ist der vierten Potenz der Wellenlänge des Lichtes. Bei gemischtem Licht wird in m a W durch ein Dispersoid langwelliges, z. B. rotes Licht, ganz außerordentlich viel weniger seitlich abgelenkt als kurzwelliges, z. B. blaues Licht¹⁾. Phänomenologisch kann man sich diesen Zusammenhang gut vorstellen, wenn man daran denkt, daß ein kleines Teilchen offenbar nur für kleinere Lichtwellen ein ernstliches Hindernis sein und darum zu diffuser Beugung Anlaß geben wird, während die größeren Wellenlängen von ihm nur verhältnismäßig wenig gestört werden. Für den Tyndallkegel folgte aber hieraus, daß jeder makroskopisch sichtbare Tyndallkegel unter allen Umständen vorwiegend kurzwellige speziell also blaue und violette Strahlen enthalten muß. Natürlich können speziell bei groberen Dispersoiden auch die übrigen Strahlen des Spektrums abgelenkt werden, immer jedoch unter Vorherrschen der kurzwelligen.

¹⁾ Dieser Umstand bewirkt die bekannte Farberscheinung der „Opaleszenz“.

Nun können wir bekanntlich nur noch violette Strahlen von etwa $400 \mu\mu$ Wellenlänge direkt wahrnehmen, dahinter liegt das große Gebiet der ultravioletten Strahlen, die von V. Schumann bis zu Wellenlängen von ca. $100 \mu\mu$ auf indirektem z. B. photographischem Wege nachgewiesen worden sind. Es folgt nun mit Notwendigkeit aus jeder Theorie der diffusen Beugungstrübung und damit des Tyndalleffektes, daß jeder Tyndallkegel ultraviolette Strahlen nicht nur enthalten, sondern diese in ganz besonderer Vollständigkeit aussenden muß. Denn aus den angeführten Gründen müssen ultraviolette Strahlen als die kurzwelligsten in noch höherem Maße „gestört“ und zur seitlichen Ablenkung gebracht werden als die sichtbaren violetten und blauen Wellen. Hieraus ergibt sich u. a., daß alle Verfahren, welche neben dem Nachweis des subjektiv sichtbaren Tyndallichtes auch noch den Nachweis der ultravioletten Strahlen gestatten, die Möglichkeit gewähren, optische Heterogenitäten in den Fällen nachzuweisen, in welchen die makroskopischen Beobachtungen im sichtbaren Spektrum keine oder nur undeutliche Trübung ergeben. Es sind dies insbesondere photographische Methoden, ferner kann man an die Erregung von Fluoreszenzschirmen oder -lösungen usw. denken. Derartige Methoden, die also wesentlich empfindlicher waren als die subjektive Beobachtung resp. photometrische Messung¹⁾, sind bisher noch nicht in größerem Maßstabe zur Untersuchung des Tyndallkegels herangezogen worden. In der Tat sind die in vorliegendem Buche beigegebenen Photographien des Verfassers (ferner Fig. 1 in Grundr., 2. Aufl. 1911) anscheinend die ersten bisher publizierten Aufnahmen dieser Art²⁾. Auch Beobachtungen über den direkten Nachweis ultravioletter Strahlen im Tyndallkegel (bei Verwendung von Quarzgefäßen usw.) sind bisher, soviel der Verfasser weiß, noch nicht angestellt worden.

¹⁾ In der Tat war der Verfasser einigermaßen überrascht über die Deutlichkeit des in Fig. 1, Tafel III abgebildeten Tyndallkegels in destilliertem Wasser, das zwar nicht besonders optisch gereinigt war, immerhin aber bei subjektiver Betrachtung einen nur außerordentlich schwachen Tyndallkegel ergab.

²⁾ Es wird hier abgesehen von Ultra-Mikrophographien, bei denen gelegentlich auch diffuse Kegel abgebildet wurden.

Die theoretische Folgerung der Existenz eines „ultraviolett Tyndallkegels“ gewinnt indessen mehr als methodische Bedeutung bei der Überlegung, daß offenbar Tyndallkegel existieren können, die nur ultraviolette und überhaupt keine sichtbaren Strahlen aussenden. Und zwar sind es insbesondere die höchst dispersen Systeme, in denen durchaus eine Abbeugung des ultravioletten Lichtes stattfinden kann, ohne daß dies in einem direkt sichtbaren Tyndallkegel zum Ausdruck zu kommen brauchte. Es ist in diesem Sinne zu erwarten, daß die photographische, die Fluoreszenzmethode usw. das Gebiet der Systeme mit Tyndallphanomen ganz erheblich erweitern wird und daß mit Hilfe des ultravioletten Tyndallkegels optische Heterogenitäten von außerordentlich hohen, bisher noch nicht zugänglich gewesenen Dispersitätswerten nachgewiesen werden können. Das oben geschilderte Verhalten molekulardisperser und chemisch homogener Systeme läßt kaum einen Zweifel, daß die Untersuchung des ausgestrahlten ultravioletten Lichtes z. B. die Konzentrationen optisch heterogener Zucker- und Salzlösungen usw. auf viel kleinere Werte hinausschieben wird. Desgleichen wird z. B. bei der Entstehung photochemischer Nebel nach J. Tyndall dem Auftreten des sichtbaren (blauen) Kegels vermutlich stets ein unsichtbarer ultravioletter Kegel vorangehen usw. Insbesondere aber erscheint der ultraviolette Tyndallkegel als ein Mittel einerseits zur Untersuchung der Heterogenitäten isodisperser Systeme z. B. assoziierter Flüssigkeiten, andererseits aber als eine besonders empfindliche Methode zum Studium der Übergangserscheinungen zwischen kolloiden und molekulardispersen Systemen¹⁾. Man konnte z. B. auf diese Weise versuchen, die Existenz der Polymolekel des Wassers usw. bei niedrigen Temperaturen nachzuweisen usw.

8. Röntgen-Tyndall-Kegel

Durch die neuesten Untersuchungen von M. Laue und seinen Mitarbeitern²⁾ über die Beugung und Interferenz von Röntgenstrahlen in Kristallen

¹⁾ Siehe auch w. u. S. 198 ff. über die Erweiterungsmöglichkeiten der ultramikroskopischen Lichtbarkeitsgrenze — Ferner den Zusatz bei der Korr. w. u.

²⁾ W. Friedrich, P. Knipping, M. Laue, Sitzungsber. Bay. Ak. d. Wiss. 6. Juli 1912, S. 303, ferner *ibid.* 363, W. Friedrich, Physik

wird eine noch weitere Steigerung der Empfindlichkeit auch des Tyndallversuches nahegelegt. Bekanntlich muß man diesen Strahlen eine außerordentlich kleine Wellenlänge zuschreiben, es ergeben sich auf theoretischem und experimentellem Wege Werte von ca. $0.04 - 0.66 \mu$ für die Länge dieser Perioden, d. h. Zahlen von der Größe, die man für Molekeln und „Atome“ anzunehmen pflegt (Wasserstoff $0.07 - 0.16 \mu$). Man kann also mit einiger Wahrscheinlichkeit folgern, wie dies von M. Laue getan wurde, daß derartig kleine Wellen auch durch die molekularen Diskontinuitäten z. B. eines Kristalls zur Störung, Abbeugung und Interferenz gebracht werden konnten. In der Tat haben nun M. Laue und seine Mitarbeiter bei photographischer Aufnahme eines durch Kristallplatten hindurchgehenden Röntgenstrahlenbündels Bilder von Punktsystemen erhalten, die sie als die Interferenzbilder deuten, welche durch Beugung der Röntgenstrahlen an den Raumgittern der Kristallmolekel hervorgerufen werden¹⁾.

Nun ist aber schon früher von C. C. Barkla²⁾ gezeigt worden, daß Röntgenstrahlen beim Auftreffen auf feste Körper, speziell Metalle, eine Zerstreuung erfahren, die in mancher Hinsicht geradezu auffällige Ähnlichkeiten zeigt zu der Beugungsstreuung disperser Systeme bei gewöhnlichem Licht. Ein

Zeitschr. 14, 317 (1913), M. Laue, *ibid.* 421 (1913), zahlreiche weitere Arbeiten anderer Autoren (J. Stark, E. Hupka, P. P. Ewald, J. Herwig usw.) im laufenden Bande der Physik Zeitschrift. Eine allgemeiner gehaltene Darstellung findet sich bei O. Lehmann, *Verh. d. Naturw. Vereins Karlsruhe* Bd. 25 (1913).

¹⁾ Über andere Deutungen dieser Versuche siehe L. Mandelstamm und H. Rohmann, *Physik Zeitschr.* 14, 220 (1913), ferner J. Stark, G. Bragg usw. *ibidem*, speziell die neueste Arbeit von M. Laue, *ibid.* 421 (1913). Daß übrigens äußerlich ganz homogen aussehende Kristalle eine mechanische Diskontinuität von nicht molekularen Dimensionen besitzen können, geht sehr deutlich hervor aus den ultramikroskopischen Befunden von H. Siedentopf an natürlichem blauen Steinsalz (*Verh. d. d. physik. Gesellsch.* 1904). In diesen Kristallen befinden sich nämlich die farbenden Ultramikronen überwiegend orientiert in Reihen von ausgesprochener geometrischer Regelmäßigkeit, ein Hinweis auf eine entsprechende physikalische Diskontinuität (Spaltebenen?) auch des Kristallinnern.

²⁾ C. C. Barkla, *Phil. Mag. (Trans.)* 22, 396 (1911), nn. G. H. Martyn, *Nature* 1912, S. 435, G. Bragg, *ibid.* 1912, Dez. usw.

Teil der Röntgenstrahlen (der sog „homogene“ Anteil) geht hindurch durch den Körper, ein anderer (der sog „heterogene“) wird jedoch seitlich zerstreut („scattered“) — ganz analog einem normalen Tyndallversuch mit den groberen Schwingungen des Lichtes. Besonders bemerkenswert ist nun aber, daß sich diese zerstreuten oder sekundären Röntgenstrahlen ebenfalls als „polarisiert“ erweisen, was bekanntlich charakteristisch ist für das Tyndalllicht. In ganz analoger Weise variiert die Vollständigkeit oder der Grad der Polarisation mit dem Einfallis- resp Blickwinkel, in beiden Fällen ist die Vollständigkeit am größten bei senkrechter Betrachtung zur Einfallrichtung usw.

Es hegt nun nahe, nicht nur die geordneten molekularen Diskontinuitäten, wie die Kristallgitter solche darstellen, in bezug auf ihre Beugungsfähigkeit für Röntgenstrahlen zu untersuchen (wie dies M. Laue und seine Mitarbeiter getan haben), sondern dieselbe Methode auch zur Untersuchung der ungeordneten oder diffusen Strahlung zu benutzen, wie eine solche z. B. von homogenen Flüssigkeiten, molekularen Lösungen usw. ausgeübt werden mußte. Man kann m. a. W. vermuten, daß durch die Anwendung der Röntgenstrahlen eine noch viel erheblichere Erweiterung des Gebietes der Trübungs- oder Strahlungserscheinungen disperser Systeme ermöglicht werden kann, als dies selbst durch Verwendung von ultravioletem Lichte möglich wäre. Ein „Röntgen-Tyndall-Kegel“ wurde noch außerordentlich viel höhere Dispersitätsgebiete einer optischen Untersuchung zugänglich machen können als „ultravioletter Tyndallkegel“, normaler Tyndallkegel, Ultramikroskop und Mikroskop. Eine experimentelle Inangriffnahme dieser Frage wäre von erheblichem Interesse.

Zusatz bei der Korrektur

In neuester Zeit (ca 8 Monate nach Niederschrift des vorigen Abschnittes) ist von W. Friedrich¹⁾, einem der ersten Mitarbeiter M. Laues, auch bei nicht kristallisierten (richtiger viel-

¹⁾ W. Friedrich, Physik Zeitschr. 14, 317 (1913)

leicht bei undeutlich kristallisierten) Körpern wie Wachs, Paraffin, Kanadabalsam, Meerschäum, Bernstein eine Beugungserscheinung bei Röntgenbestrahlung beobachtet worden. Flüssige Systeme¹⁾, z. B. die hier so besonders interessanten isodispersoiden Flüssigkeiten (assozierte, polymerisierte Körper usw.), ferner molekulardispersive Lösungen sind anscheinend noch nicht untersucht worden. Auch W. Friedrich weist bereits darauf hin, daß die Beugung und Interferenz in diesen nicht oder kryptokristallinen Stoffen eine ungeordnete ist im Gegensatz zu der geordneten in den Raumgittern der Kristalle. Besonders bemerkenswert ist dabei der Befund, daß (analog übrigens wie bei der Doppelbrechung) auch die Interferenzbilder z. B. von Wachs variieren durch einfache mechanische Vorbehandlung wie durch Druck²⁾.

So überaus nahe nach diesen Versuchen von W. Friedrich der Gedanke liegt, den Röntgenkegel auch zur Erweiterung des Gebietes der Tyndall-Heterogenität speziell in flüssigen und gasförmigen Dispersoiden anzuwenden, so ist diese Schlußfolgerung doch noch nicht in dieser Arbeit gezogen worden, und zwar vermutlich wegen der ganz andern Art der Versuchsordnung der Röntgen-Versuche, verglichen mit der Anordnung des Tyndallversuches. W. Friedrich schreibt „Wir haben ein Analogon zu der aus der Optik bekannten Erscheinung, daß Licht durch ein trübes Medium zerstreut wird, und daß, falls die die Trübung verursachenden Partikel nicht zu klein sind, rund um die Einfallrichtung Intensitätshäufungen auftreten“³⁾. Er vergleicht die in resp. entgegengesetzter zu der Richtung der einfallenden Strahlen erhaltenen Bilder mit den Erscheinungen der Beugungsringe, Corona usw., wie sie etwa eine mit Lycopodiumsamen bestreute Glasplatte zeigt, falls man durch sie hindurch in gleicher resp. entgegengesetzter Richtung zum beleuchtenden Lichtstrahl blickt. Die Beugung des Lichtes zeigt sich dann bekanntlich in Beugungsringen von periodisch variierender Intensität und in einer allgemeinen

¹⁾ Außer Paraffinöl (W. Friedrich)

²⁾ Beim Wachs handelt es sich vermutlich um Deformation der plastischen Kristalle der das Wachs zusammensetzenden Fettsäurerester usw.

³⁾ Von mir gesperrt. Wo O

Verbreiterung des Lichtkegelquerschnittes an dem beugenden System. Im Gegensatz hierzu gelangen beim Tyndallversuch die senkrecht zur Bestrahlungsrichtung abgelenkten Strahlen des ganzen Bestrahlungskegels zur Beobachtung. Die Beobachtung und ev. auch die photographische Feststellung des Beugungseffektes erfolgt lateral beim Tyndallversuch, ein Umstand, der ermöglicht, daß eine erheblich größere Menge abgelenkter Strahlen zur Analyse gelangen kann, und der somit der Tyndall-Methode vermutlich eine wesentlich größere Empfindlichkeit verleiht. Für die Untersuchung geordneter Diskontinuitäten wie die der Kristalle, dem Ausgangs- und Mittelpunkt der Arbeiten von M. Laue und seinen Mitarbeitern, kommt die seitliche oder Tyndall-Anordnung vielleicht weniger in Betracht, obschon auch hier ein Vergleich der Interferenzbilder von großem Interesse wäre, die ein Kristall in den zwei senkrecht aufeinanderstehenden Bestrahlungsrichtungen — senkrecht und parallel — gleichzeitig liefern würde. Der Konzentrierung des Hauptinteresses der Forscher auf den Nachweis geordneter Strukturen mit Hilfe der Laueschen Methode ist jedenfalls auch zuzuschreiben, daß bisher weder eine Analyse dieser Erscheinungen an Kristallen bei lateraler Versuchsanordnung noch ein Hinweis darauf erfolgt ist, daß bei Benutzung letzterer die Erscheinungen der Röntgenstrahlenbeugung eine Erweiterung des Gebietes der Tyndall-Trübung darstellen, und daß diese modifizierte Methode von dem allergrößten Interesse für das Studium der Trübung höchst disperser, auch nicht kristallisierter Systeme werden konnte.

Drittes Kapitel

Optische Heterogenität kolloider Systeme; Fortsetzung.

§ 7 Allgemeines über Ultramikroskopie.

1 Allgemeines über Beugung und Interferenz des Lichtes an dispersen optischen Oberflächen¹⁾

Schon oben wurde daran erinnert, daß in einem Tyndallkegel Staubchen makroskopisch sichtbar werden, die dem unbewaffneten Auge bei allseitiger diffuser Beleuchtung nicht wahrnehmbar sind. Genauer gesprochen erhalten wir allerdings nicht ein normales Bild der Teilchen, sondern es werden vielmehr, falls wir etwas größere Teilchen zunächst in Betracht ziehen, nur ihre Umrisse oder ihre Ränder durch die einseitige Belichtung zum Aufleuchten gebracht. Das Bild dieser Ränder ist nicht scharf, sondern ein Teil des Lichtes wird auch in die Richtung des geometrischen Lichtschattens hineingestrahlt, er geht also „um die Ecke“. Bei Betrachtung entgegengesetzt oder seitlich zur Lichtrichtung erscheint bei großen kugel- oder scheibenförmigen, durchsichtigen oder undurchsichtigen Teilchen ein leuchtender Ring, allgemein eine leuchtende Kurve oder ein ganzes System solcher von der Gestalt des größten Querschnittes des Teilchens senkrecht zur Lichtrichtung. Diese Kurven oder Streifen sind nichts anderes als die hellen, bei gemischtem Licht auch farbigen Saume, welche Gegenstände haben, die man z. B. bei Sonnenuntergang „gegen“ die Sonne betrachtet, und die etwa in der Plakatkunst ebenfalls zum Zwecke größerer Deutlichkeit oder Auffälligkeit der abgebil-

¹⁾ Vgl. hierzu auch die allgemeinen Ausführungen über Beugungstrübung S. 18 ff. und 79 ff.

deten Gegenstände bildlich dargestellt werden. Bei kleineren Teilchen und größeren Lichtintensitäten verbreitern sich diese Saume in der Regel, so daß die Lichtkurven sich ausfüllen, und das ganze Teilchen sowohl bei seitlicher wie bei der Lichtrichtung entgegengesetzter Betrachtung aufleuchtet, mit andern Worten nach jeder Richtung des Raumes Strahlen aussendet oder selbstleuchtend wird.

Noch besser werden diese Erscheinungen sichtbar, wenn die betreffenden Teilchen von vornherein oder physisch selbstleuchtend sind, und außerdem sich auf einem dunkeln Hintergrunde (Dunkelfeld) befinden. Das schönste Beispiel hierfür bieten die selbstleuchtenden Sterne am Nachthimmel¹⁾. Viele von ihnen sind so klein resp. so weit entfernt, daß auch das größte Teleskop sie nur als einen undifferenzierten Lichtfleck erkennen läßt, mit andern Worten, daß auch die stärkste Vergrößerung kein wirkliches, geometrisches Bild von ihnen erzeugen und etwa über ihre Gestalt usw. Auskunft geben konnte. Die Wichtigkeit des dunklen Hintergrundes zeigt nicht nur die Unsichtbarkeit der meisten Sterne bei Tage, sondern auch der vielfache Gebrauch von „Blenden“ aller Art in der Astronomie, die u. a. dem Zweck dienen, das von andern Sternen ausgesandte, das Gesichtsfeld diffus erhellende Licht auszuschalten. Schließlich ergibt die Astronomie noch eine gute Illustration zu einer dritten Grundbedingung für die individuelle Sichtbarkeit solcher leuchtender Gebilde. Die strahlenden Teilchen resp. ihre Lichtflecke dürfen nicht zu eng nebeneinander liegen, da sich in diesem Fall die Strahlungsflecke übereinander legen und zu einem größeren diffusen Lichtfleck verschmelzen. So kennt die Astronomie Nebelflecke, die zweifellos physisch aus getrennten Himmelskörpern bestehen, optisch sich dagegen nicht mehr auflösen lassen, ganz dasselbe Phänomen stellt ein undifferenzierter „echter“ Tyndallkegel bei makroskopischer Betrachtung dar.

Bekanntlich werden diese Erscheinungen durch die Beugung und Interferenz des Lichtes an optischen Oberflächen zustande gebracht, d. h. einerseits durch die Ablenkung des Lichtes von seiner geradlinigen Fortpflanzungsrichtung (Beu-

¹⁾ Siehe A. Cotton und H. Mouton, *Les ultramicroscopes* (Paris 1906), 35.

gung), andererseits durch die Verstärkung oder Schwächung, welche Lichtwellen je nach ihrer Schwingungsphase aufeinander ausüben können (Interferenz). Auf die spezielleren optischen Erscheinungen der Beugungsbilder (Zahl, Breite, Abstand usw. der Ringe oder Beugungsstreifen), Phänomene, die das Resultat der Interferenz der gebeugten Lichtwellen darstellen, wird weiter unten (S 150 ff) eingegangen werden.

Von den weiteren zahlreichen Erscheinungen und Gesetzmäßigkeiten des für die Dispersoidchemie außerordentlich wichtigen Gebietes der Beugungserscheinungen seien hier in Ergänzung zu den schon auf S 18 ff gemachten Ausführungen nur folgende Punkte in Erinnerung gebracht.

Beugung findet statt an optischen Oberflächen, d. h. an Teilchen, die entweder undurchsichtig sind oder einen andern Brechungsindex als das umgebende Medium besitzen. Die Intensität des unter sonst gleichen Umständen abgebeugten Lichtes hängt in sehr komplizierter Weise ab von den „Materialkonstanten“ der abbeugenden Oberflächen¹⁾, so daß Teilchen oder Kanten verschiedener Substanz auch bei gleichen Dimensionen usw. sehr verschiedene Beugungserscheinungen geben können. Auch eine einfachere allgemeinere Beziehung zwischen Brechungs- und Reflexionskoeffizienten und dem Betrag des abgebeugten Lichtes ist nicht bekannt²⁾. Im allgemeinen nimmt man an, daß nur bei vorhandenem Brechungsunterschied Beugung auftreten kann³⁾, und daß die Beugung gleichsinnig mit dem Brechungsunterschied zunimmt⁴⁾. Besonders interessant und wichtig erscheint die Tatsache, daß es nach dem Fraunhofer-Babinetischen Theorem⁵⁾ gleichgültig ist, ob der Bre-

¹⁾ Siehe z. B. O. D. Chwolson, *Lehrb. d. Physik*, II, S. 838, F. Pockels in *Winkelmanns Handb. d. Physik* VI, 2, S. 1111 usw.

²⁾ Siehe für Metalldispersoide weiter unten, sowie G. Mie, *Ann. d. Physik* 25, 377 (1908).

³⁾ F. Pockels, *I. c.* S. 1032, Lord Rayleigh nimmt in seiner Theorie der Beugungsstrahlung (siehe oben S. 79) einen nur kleinen, aber immerhin noch von Null verschiedenen Unterschied der Brechungsindizes an.

⁴⁾ Siehe A. Cotton u. H. Moutons *Les ultramicroscopes*, Paris 1906, S. 37, ferner G. Gouy, *Ann. Chim. et Phys.* (6) 8, 145 (1886). Auch E. Abbe sagt: „Bei ganz minimalen Differenzen des Brechungsvermögens — ist solche Lichtausbreitung durch Beugung allerdings nicht sichtbar“ (*Ges. Abhandl.* Jena 1904, S. 280).

⁵⁾ Siehe F. Pockels, *I. c.* S. 1069, 1113.

chungsunterschied usw. positiv oder negativ ist, insofern als ein kleiner Schirm dieselbe Beugungserscheinung gibt wie eine ihm gleichgestaltete Öffnung in einem unbegrenzten Schirm (siehe hierzu weiter unten S. 164). Ein optisch dichteres Teilchen in einem optisch dünneren Dispersionsmittel muß also dieselbe Beugungserscheinung ergeben wie ein System von inverser Struktur $z. B.$ von einem gleichgroßen Dispersionsmittelteilchen eingebettet in einem Medium von der optischen Beschaffenheit der im ersten Beispiel dispersen Phase.

Im allgemeinen sind diese Beugungsringe oder -streifen schmal, so daß es sehr intensiver Beleuchtung oder aber einer Vergrößerungsvorrichtung bedarf, um sie genauer und in ihren Einzelheiten beobachten zu können. Man pflegt dementsprechend auch eine große Gruppe von Beugungsphänomenen die Fresnelschen oder mikroskopischen Beugungserscheinungen zu nennen, im Gegensatz zu den Fraunhoferschen oder teleskopischen Beugungsphänomenen. Letztere nimmt man wahr, wenn man die beugenden Öffnungen, $z. B.$ ein feines optisches Gitter, direkt vor das Objektiv des Fernrohrs bringt, und nach einer sehr entfernten Lichtquelle, $z. B.$ einem Sterne sieht, oder aber die zur Abbeugung kommenden Strahlen durch eine Linse parallel gerichtet durch das Beugungsgitter fallen läßt. Weitere Einzelheiten über diese zwei Klassen von Beugungserscheinungen siehe die *zit.* Lehrbücher.

2 Mikroskope und Ultramikroskope

Die elementare Theorie der optischen, speziell mikroskopischen Abbildung beruht auf dem Prinzip der geometrischen Strahlenbegrenzung. Je nach der Farbe oder dem Brechungskoeffizienten des Objektes entsteht im Mikroskop ein geometrisch ähnliches farbiges, helles oder dunkles Bild. Bekanntlich ist diese rein geometrische Abbildungslehre nur bei sehr großen Objekten und schwachen Vergrößerungen anwendbar, da wegen der wellenformigen Fortpflanzung des Lichtes Abweichungen vom geradlinigen Verlauf der Strahlen, mit andern Worten Beugungserscheinungen auftreten müssen. Den wundervollen Gedanken, diese bisher als nebensächlich resp. nur als störend angesehenen Beugungsphänomene zum Mittelpunkt umgekehrt der ganzen Theorie der mikroskopischen Bilderzeugung zu machen, mit andern Worten das normale geometrische Bild als einen Spezial-

fall seiner unendlich verschiedenen Beugungsbilder zu betrachten, hat E. Abbe¹⁾ gehabt

Es ergibt sich das normale, geometrisch ähnliche mikroskopische Bild ebenfalls als Beugungsbild, das von den vielen möglichen andern Beugungsbildern nur dadurch abweicht, daß es einem besondern Fall der Interferenz der abgebeugten Strahlen entspricht, nämlich dem sog. ersten Intensitätsmaximum des bei der Beugung periodisch schwächer und stärker werdenden Lichtes. Nur in diesem — aber gerade auch in diesem Falle ist die Abbildung nicht selbstleuchtender Objekte eine „punktgemäße“, d. h. streng geometrische. Zum Eintreten dieses Falles von Interferenz ist es notwendig, daß alle vom Objekt abgebeugten Strahlen zur Interferenz gelangen, dies geschieht bei geeigneter Höhe der Einstellung usw. (Naheres siehe die zitierte Literatur)

Es gibt nun indessen eine Minimalgrenze des Abstandes zweier nicht selbst leuchtender Objektpunkte (oder auch des Durchmessers eines einzelnen kleinen Objektes), bei dem auch unter den günstigsten apparativen Bedingungen ein derartig geometrisch ähnliches Beugungsbild nicht mehr zustande kommt. Das Resultat von Beugung und Interferenz ist bei derartig kleinen optischen Diskontinuitäten nur ein diffuser Lichtfleck, der vielleicht noch Helligkeits- und Farbenunterschiede aufweisen kann, in keiner Weise aber mehr ein geometrisch ähnliches Bild des Objektes darstellt. Die der physischen Abgrenzung entsprechende Form verschwindet: kleine kreisrunde, dreieckige, quadratische, rechteckige Teilchen ergeben mit zunehmender Kleinheit einander immer ähnlichere Bilder, bis schließlich überhaupt kein geometrischer Unterschied zwischen ihnen besteht (E. Abbe). Es tritt der im vorigen Abschnitt beschriebene Fall kleiner Teilchen ein, bei denen die Beugungsrande zu einem kontinuierlichen, nach allen Seiten strahlenden Lichtfleck zusammenschmelzen. Diese als „mikroskopische Sichtbarkeitsgrenze“ bezeichneten Dimensionen sind auf verschiedene Weise von H. Helmholtz²⁾, Lord

¹⁾ E. Abbe, Archiv f. mikr. Anat. 1874, Aprilheft, Ges. Abhandl. Jena 1904. Siehe auch O. Lummer in Müller-Pouillet, Lehrb. d. Physik II, 1, S. 261ff., 442ff. usw.

²⁾ H. Helmholtz, Ber. Akad. d. Wiss. Berlin 1873, Poggendorfs Ann. Jubelband (187), S. 5574.

Rayleigh¹⁾ und E. Abbe (l. c.) berechnet worden, mit dem übereinstimmenden Resultat, daß bei optischen Diskontinuitäten von weniger als einer halben Wellenlänge des zur Beleuchtung dienenden Lichts keine geometrisch ähnlichen Bilder mehr erzeugt werden können. Da die Wellenlänge des noch sichtbaren violetten Lichtes etwa 0.4μ beträgt, so besitzt das kleinste mit dem Mikroskop bei subjektiver Betrachtung noch sichtbare Objekt einen Durchmesser von ca. 0.2μ . Auf photographischem Wege können noch kleinere Objekte abgebildet werden bei Verwendung des ultravioletten Lichts (P. P. von Weimarn²⁾). So ist von A. Kohler³⁾ ultraviolettes Licht von der Wellenlänge 0.275μ verwandt und die mikroskopische Abbildungsgrenze damit auf ca. 0.15μ hinausgeschoben worden.

Ganz andere Verhältnisse ergeben sich, wenn wir auf eine geometrisch ähnliche Abbildung eines Objektes verzichten und nur die Tatsache einer optischen Diskontinuität nachweisen wollen. Wie bei der Besprechung des Tyndallphänomens im vorangehenden Abschnitte erörtert wurde, zeigen nicht nur disperse Systeme von viel kleineren Dimensionen als die der Lichtwellenlangen Beugungserscheinungen, sondern es ist theoretisch kaum eine untere Grenzdimension nachweisbar, bei welcher Störungen der geradlinigen und gleichmäßigen Ausbreitung des Lichtes nicht mehr angenommen werden konnten. Desgleichen wurde auch schon erwähnt, daß die praktische Grenze durch die außerordentlich rapide Abnahme der Intensität des Beugungslichts mit steigendem Dispersitätsgrade, sowie durch die Begrenztheit der Intensität der uns zur Verfügung stehenden Lichtquellen gegeben wird.

Die in Abschnitt 1 dieses Paragraphen kurz erörterten allgemeinen Bedingungen für das Auftreten von Beugungserscheinungen gestatten nun die günstigsten Voraussetzungen anzugeben, unter denen wir auf Grund der Beugungsphänomene einzelne Teilchen von viel höherem Dispersitätsgrade nachweisen können, als dies eine geometrische Abbildung im Mikroskop gestattet. Zunächst müssen die Objekte möglichst intensiv belichtet werden, um so intensiver, je kleiner sie

¹⁾ Lord Rayleigh, Philos. Mag. 42, 467 (1896), Journ. Roy. Microsc. Soc. 1903, S. 447.

²⁾ P. P. von Weimarn, Koll.-Zeitschr. 2, 175 (1907).

³⁾ A. Kohler, Physikal. Zeitschr. 5, 666 (1904).

sind. Bei den in Frage kommenden Dimensionen unter Lichtwellenlänge entsteht ein nach allen Seiten strahlender Beugungsfleck, die Teilchen werden mit andern Worten selbstleuchtend. In der Tat pflegt man auch den Nachweis höherer optischer Diskontinuitäten unter Verzicht geometrisch ähnlicher Abbildung einzureihen unter die Erscheinungen der Abbildung selbstleuchtender Objekte, im Gegensatz zu den normalen mikroskopischen Bildern nicht selbstleuchtender resp. nur durch Strahlenbegrenzung wirkender Objekte. Da nun mit Ausnahme fluoreszierender (vielleicht auch phosphoreszierender, siehe das letzte Kapitel dieses Buches), sowie radioaktiver¹⁾ Teilchen disperse Systeme in der Regel nicht selbstleuchtend sind²⁾, so müssen sie durch einseitige intensive Beleuchtung zum Selbstleuchten gebracht werden, wie dies z. B. beim Tyndallversuch geschieht. Im engsten Zusammenhang mit dieser Versuchsbedingung steht das Abblenden alles fremden, nicht von den Teilchen selbst ausgestrahlten Lichts bei der Beobachtung. Es muß mit andern Worten für ein möglichst vollkommenes Dunkelfeld gesorgt werden. Sodann dürfen die Teilchen nicht zu dicht nebeneinander gelagert sein, da sonst die Beugungsscheibchen einander überschneiden und überdecken und das Resultat ein diffuser undifferenzierbarer Lichtfleck sein würde, entsprechend dem makroskopischen „echten“ Tyndallkegel. Schließlich erscheint es einleuchtend, daß analog den Fiesnelschen Beugungserscheinungen eine mikroskopische Betrachtung die Grenze der Differenzierbarkeit erheblich hinausschieben wird, wenschnon für die optimale Vergrößerung dieser Beugungsflecken natürlich ganz andere Gesetze gelten werden wie für die geometrische mikroskopische Abbildung.

Daß es sich hier nicht nur um theoretische Folgerungen, sondern um experimentell begründete Schlüsse handelt, geht

¹⁾ Bekanntlich kann man z. B. beim sogenannten Spinthariskop von Crookes schon bei massigen Vergrößerungen die „Scintillationen“ der elektrisch geladenen Teilchen erkennen, und von The Svedberg (Zeitschr. f. physikal. Chem. 1912) ist dies Verfahren direkt zur Messung der Brownschen Bewegung in Lösungen radioaktiver Salze benutzt worden.

²⁾ Eine schöne Ausnahme bildet das Hummelsdispersoid der selbstleuchtenden Sterne.

aus den Arbeiten von H. Fizeau¹⁾, H. Ambronn²⁾ und G. Gouy³⁾ hervor. Es gelang diesen Forschern Spalten, Kanten, Ritzen usw. auf Grund der beschriebenen Versuchsbedingungen optisch nachzuweisen, deren Durchmesser auf weniger als 0.1μ geschätzt wurde, mit andern Worten wesentlich kleiner war als die halbe Lichtwellenlänge. Es handelte sich also um Gebilde, bei denen in einer Dimension die physische und speziell optische Diskontinuität Lichtwellenlänge unterschritten hatte. Es ist kein Grund ersichtlich, warum diese Versuche nicht auch bei Objekten zu einem analogen Erfolg führen sollten, bei denen zwei Dimensionen (kleine Flächenstücke) oder endlich drei Dimensionen (kleine körperliche Teilchen oder Volumina) kleiner als die Lichtwellenlänge sind. In der Tat ist von H. Molisch⁴⁾ gezeigt worden, daß man durch Anwendung des „Sonnenstaubchenphanomens“, d. h. seitlicher Beleuchtung mit dem bloßen Auge Erscheinungen wie die der Brownischen Bewegung in flüssigen und gasförmigen Dispersoiden wahrnehmen kann, Phänomene, die erst bei Teilchengrößen von ca. $3\text{--}5\mu$ auftreten.

Man nennt die Verfahren zur mikroskopischen Sichtbarmachung von Teilchen unterhalb der Dimensionen der Lichtwellenlänge auf Grund der geschilderten Beugungsphänomene Ultramikroskopie, nach dem Vorgange von H. Siedentopf und R. Zsigmondy (1903). Die Ultramikroskopie dient also zur Sichtbarmachung der individuellen Beugungsscheibchen hoch disperser Teilchen und spielt in der heutigen Kolloidchemie eine wichtige und vielseitige Rolle. Allerdings hat ihre Erfindung nicht, wie vielfach zu lesen ist, den optischen Beweis für die Heterogenität vieler kolloider Systeme erbracht. Dieser ist vielmehr schon durch die Untersuchung des Tyndallphänomens in einwandfreier Weise geliefert worden, und das Verdienst, dieses viel diskutierte Problem der Kolloidchemie aufgeklärt zu haben, gebührt ältern Forschern. Auf der

¹⁾ H. Fizeau, Poggendorfs Ann. d. Phys. 116, 458 (1852).

²⁾ H. Ambronn, Wiedem. Ann. d. Phys. 48, 217 (1893).

³⁾ G. Gouy, Ann. Chim. et Phys. 8, 187 (1886), Compt. rend. 124, 1146 (1897).

⁴⁾ H. Molisch, Koll. Zeitschr. 2, Suppl. I, 9 (1907), Zeitschr. f. wiss. Mikr. 23, 97 (1907), Sitzungsber. Ak. d. Wiss. Wien, 116, Abt. I, März 1907.

andern Seite aber hat die Ultramikroskopie nicht nur durch die direkte Sichtbarmachung kolloider Teilchen einen außerordentlich großen psychologischen Effekt hervorgerufen, sondern sie hat z. B. durch die mit ihrer Hilfe möglich gewordenen Schätzungen des Dispersitätsgrades hochdisperser Systeme der Wissenschaft ein derartig fruchtbares methodisches Prinzip an die Hand gegeben, daß sie einen der wichtigsten Fortschritte in der neueren Kolloidchemie darstellt

3 Ultramikroskopische Nomenklatur

Nach dem Vorgang von H. Siedentopf und R. Zsigmondy¹⁾ nennt man Teilchen oder Dimensionen, die unterhalb der mikroskopischen Sichtbarkeitsgrenze liegen, mit andern Worten kleiner als etwa $0,2 \mu$ sind, Submikronen oder submikroskopische Dimensionen. Das nun folgende höherdisperse Gebiet, in welchem die kolloiden Dimensionen sich befinden, heißt das ultramikroskopische Gebiet, die Teilchen Ultramikronen. Es erstreckt sich bis zu einer Teilchengröße von ca. 5μ , der heutigen praktischen Grenze ultramikroskopischer Differenzierung. Teilchen oder optische Diskontinuitäten, welche noch kleinere Dimensionen besitzen, die bei seitlicher Belichtung immer noch eine deutliche Strahlung (Tyndallphanomen) ergeben, unter dem Mikroskop dagegen nicht in einzelne Lichtbilder mehr aufgelöst werden können, nennt man Amikronen oder amikroskopisch.

So weit aus den Veröffentlichungen der genannten Forscher entnommen werden kann, ist der Begriff der „Amikronen“ resp. der „Amikroskopischen“ auf alle nicht mehr individuell differenzierbare optische Diskontinuitäten angewandt worden. Es ergibt sich hierbei die Schwierigkeit, daß auch bei höherer Konzentration, d. h. zu dichter Lagerung ultramikroskopischer Teilchen, eine individuelle Sichtbarmachung der Teilchen unter Umständen nicht mehr möglich ist, einfach aus dem Grunde, weil die einzelnen Beugungsscheibchen durch Über-einanderlagerung einen größeren kontinuierlichen Lichtfleck

¹⁾ Siehe H. Siedentopf und R. Zsigmondy, *Drudes Ann. d. Physik* 10, 1 (1903), H. Siedentopf, *Berl. klin. Wochenschr.* 1904, Nr. 32, R. Zsigmondy, *Z. Erkenntn. d. Koll.* (Jena 1905), 87.

bilden, obwohl die Teilchen durchaus nicht kleiner als 5μ sind. Es ist in diesem Sinne eine „Konzentrationsamikroskopie“ wohl zu unterscheiden von der ursprünglich gemeinten körperlichen „Dimensionsamikroskopie“. Sodann ist auch der Fall nicht nur denkbar, sondern vermutlich häufig verwirklicht, in dem die Größe des optischen Unterschiedes zwischen disperser Phase und Dispersionsmittel, z. B. also der Brechungsunterschied zu klein ist, um zu merklichen Beugungsphänomenen Anlaß zu geben, obwohl die betreffenden Teilchen räumlich keineswegs amikroskopische Dimensionen haben. Man denke z. B. an Glaspulver in einem Medium von genau gleichem Brechungsindex oder noch besser an kritische Flüssigkeitsgemische, in denen die beiden flüssigen Phasen bei bestimmter Temperatur physikalisch und optisch in jeder Beziehung identisch werden. Die vorhandene optische Diskontinuität ermöglicht vielleicht noch ein diffuses Aufleuchten des ganzen vom Licht getroffenen Dispersoids, nicht jedoch die Entstehung einigermaßen scharfumgrenzter Beugungsflecke oder -ringe¹⁾. Man muß in diesem Falle also unterscheiden zwischen einer nur „optischen Amikroskopie“ und der schon oben genannten körperlichen oder Dimensionsamikroskopie. Experimentell ist diese Unterscheidung in manchen Fällen zu verwirklichen durch Anwendung der elementaren Schätzungsmethoden des Dispersitätsgrades, z. B. durch Filtrieren, Zentrifugieren, Dialysieren usw.

Es ergibt sich hieraus die wichtige Schlußfolgerung, daß speziell die ultramikroskopische Definition der Amikroskopie mit Vorsicht angewandt werden muß, oder daß man bei Vorhandensein eines mikroskopisch nicht auflösbaren Ultrabildes nicht ohne weiteres aus der optischen Amikroskopie auf eine physische oder Dimensionsamikroskopie schließen kann. Es wird diese Vorsicht, wie sie sich aus der Literatur ergibt, keineswegs stets angewendet. Insbesondere vermag das Ultramikroskop bei hochkonzentrierten und bei stark solvatisierten Dispersoiden, bei denen aus einleuchtenden Gründen der optische Sprung zwischen disperser Phase und Dispersionsmittel relativ klein sein wird²⁾, nicht ohne gleichzeitige Anwendung

¹⁾ Über eine theoretische Erweiterungsmöglichkeit der Ultramikroskopie auch für diese Fälle siehe w. u. S. 202.

²⁾ Bei der plausiblen Annahme, gemäß welcher die Eigen-
Ostwald, Licht und Farbe in Kolloiden 9

anderer Schätzungsmethoden Auskunft über den dimensionellen oder „körperlichen“ Dispersitätsgrad zu geben

Endlich existieren noch die Fälle hochdispenser Systeme, bei denen experimentell nicht einmal ein diffuser mikroskopisch unauflosbarer Tyndallkegel zur Beobachtung gelangt, zum wenigsten nicht bei der Intensität der uns heute zur Verfügung stehenden Lichtquellen. Ein besonderer Name für derartige Teilchen besteht nicht, die betreffenden Dispersoide bezeichnet man nach J. Tyndall als „optisch leer“

§ 8 Ultramikroskopische Apparate

1 Ultramikroskopie nach H. Siedentopf und R. Zsigmondy, Spalt- oder Tyndall-Ultramikroskop

Der erste Forscher, der bei einem Tyndallversuch eine Vergrößerungsvorrichtung, eine Lupe, gebrauchte, war W. Spring¹⁾. Bei seinen oben besprochenen Untersuchungen über die Herstellung von optisch leerem Wasser, untersuchte er auch gewöhnliches stauberfülltes Trinkwasser und fand, daß ein hineingeschickter Lichtkegel aus kleinen glänzenden Punkten bestand, „deren Bewegung man konstatieren konnte, wenn man sie mit einer Lupe betrachtete, sie ahnelten dann in allen Farben irisierenden Plättchen“. Es handelte sich indessen um Teilchen, die vielleicht auch mikroskopisch noch sichtbar gewesen waren und durch die seitliche Beleuchtung nur deutlicher wurden, analog z. B. den Starksuspensionen, die schon G. Quincke²⁾ im Jahre 1861 bei seinen elektrophoretischen Untersuchungen mit seitlicher Beleuchtung unter dem Mikroskop betrachtete. Den glücklichen Gedanken, das Mikroskop auch zur Differenzierung des Tyndallkegels typischer Kolloide anzuwenden, hatte indessen erst R. Zsigmondy, der dann in Gemeinschaft mit H. Siedentopf, welcher die theoretische Ermittlung und

schaften der „Solvathülle“ kontinuierlich in die des ungebundenen Dispersionsmittels übergehen, erscheint als Hauptgrund einer Unstetigkeitsfläche zwischen disperser Phase und Dispersionsmittel die Brownsche Bewegung der ersteren, die durch andauerndes Losreißen der Solvatmolekel von denen des Dispersionsmittels der „Solvathülle“ erst ihre räumliche Begrenzung und Selbständigkeit gibt

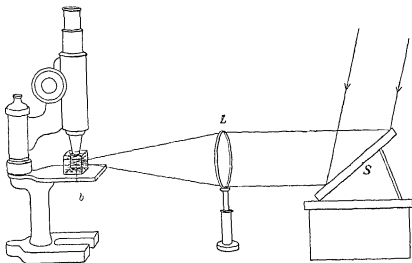
¹⁾ W. Spring, Rec. trav. chim. Pays-Bas 18, 164 (1899)

²⁾ G. Quincke, Poggend. Ann. d. Physik 113, 568 (1861)

praktische Auskonstruktion der optimalen optischen Bedingungen für die Sichtbarmachung submikroskopischer Teilchen durchführte, das erste Spalt- oder Tyndall-Ultramikroskop baute¹⁾

Das Prinzip dieser Methode wird sehr deutlich veranschaulicht durch die Versuchsanordnung, mit der R Zsigmondy schon im Jahre 1900 Tyndallkegel mikroskopisch betrachtete, und die in Fig 19 wiedergegeben ist²⁾ Auf den Spiegel S

Fig 19



Erste ultramikroskopische Anordnung v R Zsigmondy

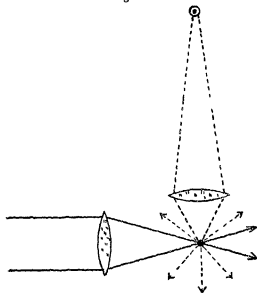
fallen Sonnenstrahlen, welche durch die Linse L in den Brennpunkt B kondensiert werden, der seinerseits in der kleinen Kuvette liegt, welche das flüssige Kolloid enthält. Das Mikroskop wird mit schwacher Vergrößerung auf diesen am hellsten erleuchteten Teil des Dispersoids eingestellt und läßt nun bereits Teilchenbilder erkennen, die bei gewöhnlicher durchfallender Beleuchtung nicht sichtbar sind. Charakteristisch für

¹⁾ H. Siedentopf und R. Zsigmondy, *Diues Ann d. Physik* 10, 1 (1903)

²⁾ Siehe R. Zsigmondy, *Z. Erkenntnis d. Kolloide* (Jena 1905), 791
9*

diese Anordnung ist also die senkrechte Stellung des zu Beleuchtung der Teilchen dienenden Lichtkegels zu dem bei der mikroskopischen Beobachtung in das Auge gelangenden von

Fig 20



Beugung des Lichtes an einem ultramikroskopischen Teilchen bei orthogonaler Anordnung der Achsen der beleuchtenden (ausgezogenen) und abgebeugten (gestrichelten) Strahlen (nach Carl Zeiß, Jena)

Fig 21

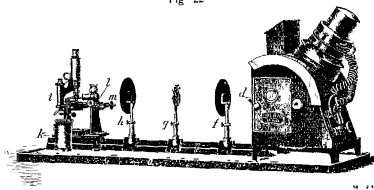


Schema für orthogonale ultramikroskopische Anordnung
(nach A Cotton und H Mouton)

den Teilchen abgebeugten Lichtes. Noch deutlicher geht diese Anordnung des Lichtes aus Fig 20 (nach H Siedentopf und R Zsigmondy) und aus Fig 21 (nach A Cotton und H Mouton) hervor.

Die erste Anordnung von R. Zsigmondy hatte insbesondere die Unvollkommenheit, daß die abbeugenden Teilchen sich auf einem hellen oder nur unvollkommen dunklen Hintergrund befanden, so daß nur relativ große oder starkleuchtende Teilchen sichtbar wurden, analog der nur teilweisen Sichtbarkeit des Sternhimmels bei Dämmerung. In der Tat beruht ein sehr wesentlicher Teil der Konstruktionen von H. Siedentopf und anderer Optiker auf der Schaffung einer möglichst vollkommenen Dunkelfeldbeleuchtung, deren Wichtigkeit bereits oben (S. 126) erörtert wurde. Die end-

Fig. 22



Einrichtung zur Beobachtung ultramikroskopischer Teilchen in Flüssigkeiten nach Siedentopf und Zsigmondy („Spaltultramikroskop“)

gültige, heute von der Firma Carl Zeiß in Jena erhältliche Konstruktion des Spaltultramikroskopes ist nun die folgende¹⁾

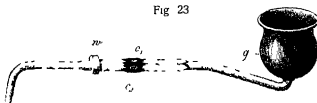
Fig. 22 zeigt die äußere Aufstellung des Apparates. Rechts steht eine möglichst lichtstarke Bogenlampe²⁾ mit einer Blende *d*, die den intensivsten begrenzten Lichtkegel herausläßt, *f* ist ein Projektionsobjektiv, welches den Lichtkegel kondensiert. Dieser kondensierte Lichtkegel geht dann durch den Präzisionsspaltkopf *g*, der aus dem Lichtkegel weiterhin ein schmales vierseitiges Prisma herausschneidet. Die

¹⁾ Vergleiche die Druckschrift „Mikro 229“ von Carl Zeiß, Jena, 3. Ausgabe 1910 (gratis erhältlich).

²⁾ Über die Anordnung bei Verwendung von Sonnenlicht vgl. die 2te Druckschrift.

Wichtigkeit dieses Apparatbestandteiles wird weiter unten bei der Besprechung der Schätzung der Teilchengröße auf ultramikroskopischem Wege dargetan werden. Es folgt sodann ein zweites Projektionsobjektiv h , das die Aufgabe hat, das Bild des Spaltes gerade in die Bildebene des Mikroskopobjektives K (siehe Fig 20) zu entwerfen. Dieses in p (Fig 25) als hellster und schmalster Punkt eines Tyndall-Doppelkegels erscheinende Bild fällt nun hinein in das zu untersuchende Dispersoid, das sich in einer Quarzkammer oder, wie das für die meisten Zwecke bequemer ist, in einer Kuvette befindet, an deren Konstruktion sich u. a. W. Biltz beteiligt hat. Ihre Gestalt geht aus Fig 23, ihre Anordnung unter dem Mikroskop aus Fig 24 hervor. Durch das Quarzfenster c_2 dringt der Lichtkegel ein, durch das dem Mikroskopobjektiv zugekehrte Quarz-

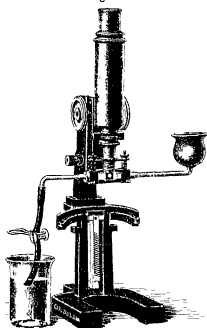
Fig 23



Ultrakuvette mit Quarzfenstern für das Spaltultramikroskop

fenster c_1 wird beobachtet, die übrigen Seiten der Kammer sind geschwarzt. Die Kuvette ermöglicht nicht nur die Betrachtung verschiedener Raumteile ein und derselben Flüssigkeit, ferner ein schnelles Auswechseln verschiedener Flüssigkeiten, sondern ermöglicht auch die Beobachtung von Zustandsänderungen z. B. von Koagulationsversuchen direkt unter dem Ultramikroskop. Mit dem Mikroskopobjektiv wird das obere Quarzfenster durch Immersion verbunden, indem man einfach einen Tropfen destilliertes Wasser auf das obere Quarzfenster der herausgenommenen Kuvette aufbringt und die Kuvette dann zurück in ihren Halter schiebt. Als Okular wird schließlich ein Huygens Okular mit mikrometrischer Netzteilung verwandt, welcher die genaue Abgrenzung eines Teils des Tyndallkegels gestattet, wie dies aus Fig 25 ersichtlich ist. — Weitere Einzelheiten müssen in den zitierten Druckschriften eingesehen werden. Allgemein sei noch bemerkt, daß das Arbeiten mit diesem Apparat natürlich am vorteilhaftesten im Dunkelmraum geschieht,

Fig 24

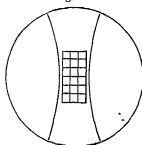


Spaltultramikroskop mit Kuvette nach H Siedentopf
und R Zsigmondy

immerhin lassen sich auch bei diffusem Tageslicht ultramikroskopische Untersuchungen anstellen, falls insbesondere die untern Teile des Mikroskops und die ihm benachbarten Apparate vor direktem Einfall des Tageslichts geschützt werden (etwa durch einen Pappkasten, der durch eine kleine Öffnung nur den schmalen Lichtkegel hereinläßt, welcher von dem zweiten Kondensor h geliefert wird)

Für die ultramikroskopische Untersuchung fester Kolloide (Goldrubinglas, blaues Steinsalz usw.) dient gleichfalls das Spalt-

Fig 25



Netzteilung von Huygens-
Okular 4 und Beleuchtungs-
kegel im Gesichtsfelde des
Spaltultramikroskops

ultramikroskop, insofern als statt der Kuvette ein Stück des Präparates mit zwei polierten, aufeinander senkrecht stehenden Flächen unter das Mikroskop gelegt wird. Die beiden polierten Flächen entsprechen dann den beiden Quarz-linsen der Kuvette, und es wird ganz analog wie bei Flüssig-keiten auf optischem Wege ein „Querschnitt“ von wenigen μ Durchmesser erzeugt. Die Präparate werden dabei zur bessern Handhabung auf einen Objektträger gekittet, um nacheinander verschiedene Schichten des Präparates betrachten zu können, verwendet man zweckmäßig ein Mikroskopstativ mit in der Höhe verstellbarem Objektisch. Wegen weiterer Details vgl. die zit. Druckschrift.

**2 Weitere Ultramikro-
skope, Ultrakondensoren**

Schon lange vor Erfindung des Spaltultramikroskopes war es den Mikroskopikern (z. B. J. B. Reade 1837, Th. Roß 1855, F. H. Wenham 1856 usw.¹⁾) bekannt, daß bei sogenannter Dunkel-feldbeleuchtung vielfach Einzelheiten mikroskopischer Präparate zu sehen waren, die der Beobachtung bei durchfallendem Lichte entgingen. Man erhält eine solche Dunkelfeldbeleuchtung in erster Annäherung, wenn man bei einem gewöhnlichen Mikroskop den beleuchtenden Spiegel abblendet, oder etwa einen schwarzen Fleck in die Mitte des Objektisches unterhalb des Objektträgers bringt usw. Das Objekt selbst erscheint dann hell auf mehr oder weniger dunklem Hintergrund, und man erkennt feinere Einzelheiten auf demselben Wege, wie man z. B. feinere Trübungen in einem Reagensglas besser bei „auffallendem“ Lichte, d. h. gegen einen dunklen Hintergrund erkennt als bei „durchfallendem“ Lichte. Auch hier handelt es sich darum, daß die zur Belichtung des Präparates dienenden Strahlen nicht direkt in das Auge gelangen, sondern nur insoweit, als sie von dem Objekt reflektiert resp. abgelenkt werden. Bei den geschilderten einfachen Anordnungen sind es die seitlich resp. in zentripetaler Richtung zum Objekt gelangenden Strahlen, auf die in einem rechten Winkel durch das Mikroskop herabgesehen wird.

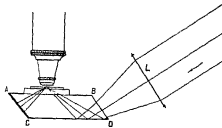
Die Entwicklung dieser Versuchsanordnung, die also schon die älteren Mikroskopiker z. B. die Diatomenforscher ohne ihr

¹⁾ Siehe H. Siedentopf, Z. Geschichte der Spiegelkondensoren, Z. f. wissensch. Mikrosk. 24, 382 (1908).

Wissen in das Gebiet des Ultramikroskopischen geführt hatte, ist nun in neuerer Zeit insbesondere in zwei Richtungen erfolgt. Einmal handelte es sich um Konstruktion eines möglichst vollkommenen Dunkelfeldes, andererseits um die Schaffung einer möglichst intensiven Beleuchtungsvorrichtung. Eine eingehendere Erörterung der großen Zahl solcher möglicher Konstruktionen wurde bei weitem den Rahmen des Buches überschreiten. Im folgenden seien daher nur die Haupttypen derartiger „Kondensoren“ kurz beschrieben. Wegen Einzelheiten vgl. die unten angegebene Literatur¹⁾.

a Ultramikroskop von A. Cotton und H. Mouton
Fast gleichzeitig mit dem Spaltultramikroskop von Sieden-

Fig. 26



Strahlengang im Ultramikroskop von A. Cotton und H. Mouton

topf-Zsigmondy gaben A. Cotton und H. Mouton (l. c.) folgende einfache Versuchsvorrichtung an. A, B, C, D ist in Fig. 26 ein Parallelepiped aus Glas, auf welches von rechts

¹⁾ Vergleiche insbesondere die Druckschriften der Firmen Carl Zeiß, Jena, C. Reichert, Wien, E. Leitz, Wetzlar, ferner H. Siedentopf, Journ. Roy. Microsc. Soc. London 1903, 573, Zeitschr. f. wiss. Mikrosk. 24, 13, 104, 382 (1907), 25, 195, 273, 424 (1908), 26, 391 (1909), Verhandl. d. D. physik. Ges. 12, Nr. 1 (1910) usw., A. Cotton und H. Mouton, Compt. rend. 186, 1657 (1903), Soc. franç. de physique 1903, 54, Rev. gén. des Scienc. 14, 1184 (1903), Les ultramicroscopes etc. Paris 1906 (zweite Aufl. und deutsche Übersetzung in Vorbereitung), O. Scarpa, Arch. di Fisiologia 2, 318, 325 (1904), O. Helmstädt, Z. f. wiss. Mikrosk. 24, 233 (1907), 25, 188 (1908), Koll.-Zeitschr. 1, 274 (1907), C. Reichert, Osterr. Chem. Ztg. 10, 5 (1907), P. P. von Weismann, Koll.-Zeitschr. 2, 175 (1907), W. von Ignatowsky, Z. f. wiss. Mikrosk. 22, 114 (1905), 25, 64, 438 (1908), 28, 51, 52 (1910), N. Gaidukow, Verh. d. D. Zool. Ges. 1906, 250.

ein intensiver Lichtkegel fällt, der durch die Linse L kondensiert wird und den Glasblock in der gezeichneten Weise trifft. Infolge totaler Reflexion (bei geeignetem Winkel des Lichtstrahles) an der untern Glasfläche wird das Licht durch Objektträger und Objekte hindurchgespiegelt, durch Totalreflexion an der obern Seite des Deckglases wieder in schräger Richtung zurückgeworfen und endlich an der geschwarzten Seite AC des Prismas vernichtet. Eine „Immersion“ mit Zedernöl findet statt zwischen Objektträger und Glasblock. Es ist leicht ersichtlich, daß bei dieser Anordnung keiner der beleuch-

Fig 27

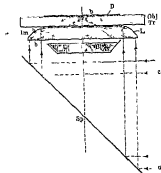
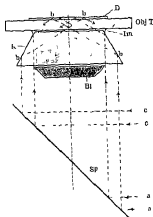


Fig 28



Spiegelkondensoren nach O. Helmstädt (C. Reichert, Wien)

tenden Strahlen direkt in das Mikroskop und in das Auge des Beobachters gelangt, sondern daß nur die von dem Objekt nach allen Seiten, darunter auch in das Mikroskop abgelenkten Strahlen sichtbar werden.

Ganz analoge ultramikroskopische Einrichtungen z. B. mit Hilfe eines rechtwinkligen Prismas an Stelle des hier benutzten Glasblocks sind von O. Scarpa usw.¹⁾ angegeben worden. Auch diese Anordnung ist im Prinzip schon früher benutzt worden (siehe H. Siedentopf, 1 c).

b Spiegelkondensoren von O. Helmstädt (Firma C. Reichert, Wien). Der Strahlengang wird in Fig. 27

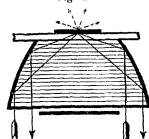
¹⁾ Siehe O. Scarpa, Puccianti und Vigezzi, Arch. di Fisiologia 2, 318, 325 (1904).

und 28 veranschaulicht. Beim Kondensator Form A (Fig. 27) ist der Beleuchtungskörper L eine plankonvexe Linse, deren konvexe obere Seite planparallel zur Grundfläche abgeschliffen ist. Der äußere ringförmige Teil der Linse ist versilbert. Die erste seitliche Spiegelung des Lichtes findet hier also nicht durch totale Reflexion, sondern durch metallische Spiegelung statt. Sodann erst erfolgt totale Reflexion an der Oberfläche des Deckglases usw. Unterhalb dieses eigentlichen Kondensors liegt die Blende Bl, die also nur einen ringförmigen Spalt für den Eintritt des vom Spiegel Sp hereingesandten Lichtes übrig läßt. Der Apparat wird an Stelle des gewöhnlichen Abbeschen Beleuchtungsapparates in den Objektisch eingesetzt. Zur vollkommenden Ausnutzung der Lichtstärke des Kondensors sind bei Form A Objektträger von ganz bestimmter Dicke (2 mm) nötig, ferner Immersion (Zedernöl) zwischen Kondensoroberfläche und unterer Seite des Objektträgers.

Um dem Uebelstand in der Verwendung genau gleich dicker Objektträger abzuweichen, ist Form B (Fig. 28) konstruiert worden. Der Beleuchtungskörper besteht aus einem Kegelstumpf K, dessen Winkel derartig gewählt worden ist, daß eine Versilberung des Mantels nicht nötig wird, sondern daß das Licht sofort durch totale Reflexion die gewünschte seitliche Spiegelung erhält. Die Konzentration des Lichtes erfolgt bei dieser Form nicht in dem Maße wie bei der Form A, doch können dafür Objektträger zwischen 1—2,5 mm Dicke mit gleichem Vorteil angewandt werden.

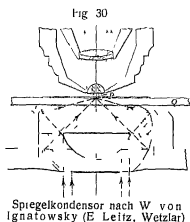
c Paraboloidkondensor von H. Siedentopf (Firma Carl Zeiß, Jena). Der Strahlengang in dem Beleuchtungskörper wird in Fig. 29 veranschaulicht. Die Spiegelung erfolgt durch Reflexion an den äußeren Flächen des plankonvexen Glaskörpers, dessen konvexe Krümmung ein genaues Rotations-Paraboloid darstellt. Der Brennpunkt der nach dieser Fläche reflektierten Strahlen liegt in der Oberfläche des Objekttragers. Der untere schwarze Strich repräsentiert die Zentralblende,

Fig. 29

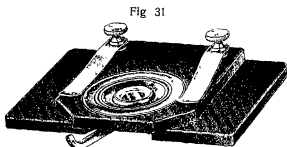


Paraboloidkondensor nach
H. Siedentopf (Carl Zeiss,
Jena)

die, nur um Erwärmung zu verhüten, mit Spiegelbelag versehen ist. Auch dieser Kondensor wird in den Objektisch eingeschoben und mit Zedernöl mit dem Objektträger optisch verbunden. Bestimmte Dicken von Objektträger und Deckglas sind nicht erforderlich.



d Spiegelkondensor von W von Ignatowsky (E Leitz, Wetzlar). Charakteristisch für diesen Kondensor ist das Vorhandensein zweier spiegelnder Flächen, einer innern und einer äußern. Fig 30 zeigt die Zusammensetzung des Beleuchtungskörpers aus zwei Glasteilen (siehe die verschiedene Schraffierung der Figur), von denen der untere eine konkav-konvexe Form hat und an den oberen plankonvexen Teil ange kittet, so daß ein Hohlraum übrig bleibt. Die ebenfalls ringförmig um eine Zentralblende herum eintretenden

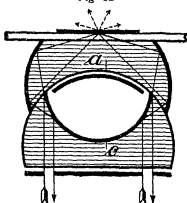


Lichtstrahlen werden zunächst an der Innenfläche des ersten Körpers reflektiert, zum zweiten Male an der Außenfläche des obren Körpers und gelangen dann erst zur endgültigen (dritten) totalen Reflexion am Deckglas. Dieser Kondensor kann ebenfalls in den Objektisch eingesetzt werden oder, in vereinfachter Ausführung, als „Plattenkondensor“ direkt auf den Mikroskoptisch gelegt werden (Fig 31). Die

Einstellung bei variierender Dicke des Deckglases erfolgt durch den in Fig 31 (unten) sichtbaren Hebel. Zweckmäßig werden zur Beobachtung Immersionssysteme verwandt. Der Kondensor ist außerordentlich lichtstark¹⁾

e) Kardiodkondensor nach H. Siedentopf (Carl Zeiß, Jena). Auf demselben Prinzip des Ignatowskyschen Kondensors, dem Prinzip einer doppelten Reflexion, beruht auch die Konstruktion des Kardiodkondensors von H. Siedentopf. Bemerkenswert ist insbesondere die gute Lichtausnutzung, seine Helligkeit ist z. B. zwanzigmal größer als die des

Fig. 32



Kardiodkondensor nach H. Siedentopf
(Carl Zeiß, Jena)

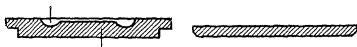
Spaltultramikroskops. Er besteht aus zwei Glaskörpern mit Kugelflächen, die aufeinandergeklebt sind, wie dies Fig. 32 zeigt. Durch die ringförmige Öffnung der Zentralblende treten die Strahlen ein, werden an der ersten inneren konvexen Kugelfläche durch Spiegelung zerstreut, um dann in dem zweiten Körper an der konvexen äußeren Fläche wieder gesammelt und nach dem Deckglas reflektiert zu werden. Der Name „Kardiodkondensor“ rührt von einer als Kardioide in der Mathematik bekannten eigentümlichen Kurve her, deren geometrische Eigenschaften besonders günstige Bedingungen geben für die aplanatische Vereinigung der von einer

¹⁾ Dies gilt namentlich für die neueren Konstruktionsformen der Firma E. Leitz, s. w. u.

Kugelfläche reflektierten Strahlen Theoretisch sollte der obere Glaskörper eine solche herzformige Gestalt aufweisen, praktisch genügt für den schmalen in Frage kommenden Teil eine Kugelfläche Der Name drückt daher nur das theoretische Prinzip aus, das zur Konstruktion dieses Kondensors geführt hat

Von einiger Schwierigkeit ist bei diesem Kondensor die überaus minutöse Handhabung von Objektträger und Deckglas Es gelangt eine besonders konstruierte Quarzkammer zur Verwendung (Fig 33), die mit Wasserimmersion mit dem Kondensor verbunden wird Der Objektträger besteht aus einer Quarzplatte, in die eine ringförmige Nute eingeschliffen ist, der im Innern des Ringes befindliche Sockel ist 1–2 μ tiefer poliert als der übrige Objektträger, so daß nur Flüssigkeitsschichten von der angegebenen Dicke zur Be-

Fig 33



Quarzkammer für das Kardioid-Ultramikroskop (Carl Zeiß, Jena)

obachtung kommen Die Deckgläser sind relativ dick ($\frac{3}{4}$ mm) Ganz besonders genau muß die Reinigung von Objektträger und Deckglas vorgenommen werden (Überziehen mit Kollodiumhaut, die erst unmittelbar vor dem Versuch entfernt wird, dabei aber die Staubchen mitnimmt, Handierung nur mit Platinschlinge bei sorgfältigem Vermeiden des Anfassens mit bloßen Händen, Behandlung in heißer konzentrierter Schwefelchromsaure, Waschen mit optisch leerem Alkohol, Wasser, Ausglühen über nichtleuchtender Flamme usw)*)

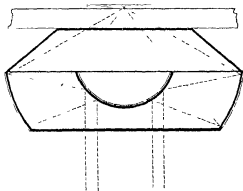
f Konzentrische Ultrakondensoren von F Jentsch¹⁾ (E Leitz, Wetzlar) Die letzten und nach Angabe des Erfin-

¹⁾ Anm b d Korr In neuester Zeit ist von H Siedentopf (Koll-Zeitschr 12, 68, 1913) eine vereinfachte Apparatur für den Gebrauch des Kardioids angegeben worden, bei der auf Quarzkammer und Quarzdeckglas verzichtet wird, resp bei der das Objektiv direkt in den Tropfen der zu untersuchenden Flüssigkeit selbst hineintaucht Eine ausführliche Beschreibung dieser Methode ist noch zu erwarten

¹⁾ F Jentsch, Verh d d physik Ges 12, 975, 992 (1910)

ders lichtstärksten Kondensoren beruhen ebenfalls auf dem Ignatowskyschen Prinzip der Verbindung zweier Kugelzonen, einer konvexen und einer konkaven Fig 34 zeigt Gestalt und Strahlengang des sog „konzentrischen Ultrakondensors“. Der Hauptteil ist der untere Glaskörper, dessen konvexe Außenfläche und konkave Innenfläche mit Silberspiegel belegt sind. Die zwei Kugelzonen befinden sich also an einem Stück angeschliffen, das obere Glasstück von trapezförmigem Querschnitt hat nur die Bedeutung eines Zwischenstückes, um die Verbindung zwischen Objektträger und Kondensor herzu-

Fig 34

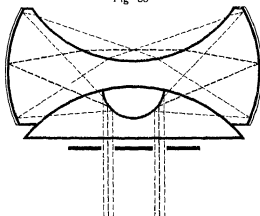


Konzentrischer Ultrakondensor nach F Jentsch
(Firma E. Leitz, Wetzlar)

stellen. Endlich sind von demselben Physiker noch Kondensoren konstruiert worden, welche das zu beobachtende flüssige oder gasförmige Dispersoid selbst in einer Hohlkugel einschließen, mit andern Worten den Gebrauch eines Objektträgers mit Deckglas unnötig machen. Fig 35 zeigt eine Ausführungsform derartiger Kondensoren. In die obere schalenförmige Hohlung wird das betreffende Dispersoid hineingegeben. Bläst man z. B. etwas Rauch hinein, so sieht man sofort die Brownsche Bewegung, läßt man im Hohlraum Funken überspringen, so sieht man die von den Elektroden abgerissenen Metallteilchen herumschwirren. Augenscheinlich gewährt diese Konstruktion außerordentliche methodische Bequemlichkeiten und sehr mannigfaltige Versuchsanordnungen.

Um schließlich ein direktes Bild des Strahlenganges in solchen Kondensatoren vorzuführen, ist in Fig 36 die Photo-

Fig 35



Konzentrischer Ultrakondensor nach F Jentsch
(Firma E Leitz, Wetzlar), das Untersuchungsobjekt
gelangt direkt in die obere Halbkugel

graphie der Strahlen eines konzentrischen Kondensors von
F Jentsch, wie sie bei Verwendung von Uranglas direkt

Fig 36



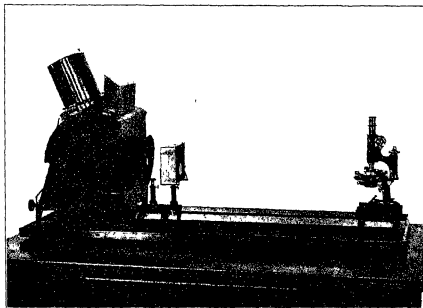
Strahlengang im konzentrischen Ultrakondensor
von F Jentsch (E Leitz)

sichtbar werden, wiedergegeben worden Zur ultramikroskopischen Betrachtung gelangt der extrem lichtstarke Schnittpunkt des Lichtkegel, in dem sich das Objekt befindet

**3. Vergleich der
verschiedenen
Ultramikroskope**

Ein Vergleich der Leistungsfähigkeit der beschriebenen Typen von Ultramikroskopen ist generell nicht möglich, da sich für verschiedene Zwecke verschiedene Formen am besten eignen. Die vielseitigste und bequemste Handhabung gestattet vermutlich das Spaltultramikroskop, da man mit ihm sowohl

Fig. 37



Aufstellung des Kardiod-Ultramikroskops mit Bogenlicht
(nach C. Zeiß)

festes wie flüssige Systeme untersuchen kann, da es ferner das Durchmustern größerer Flüssigkeitsmengen, schnelles Wechseln der Flüssigkeiten und die Anstellung von Versuchen direkt im Gesichtsfeld gestattet. Wie weiter unten gezeigt werden wird, ist es bisher auch das einzige Ultramikroskop, das eine quantitative Schätzung des Dispersitätsgrades eines Kolloids ermöglicht. Lichtstärker sind dagegen der Kardiodkondensor und insbesondere die neueren Konstruktionen des Ignatowskyschen und Jentzschschen Kondensors (E. Leitz). In der Tat verhalten sich die Lichtstärken des Kardiods, des Ignatowsky-

schen Kondensors (verbesserte Form) und des konzentrischen Kondensors von Jentzsch gemäß den Berechnungen des letzteren Forschers wie 48 782 841, während der Kardiodikkondensor seinerseits nach H Siedentopf etwa 20mal stärkere Beleuchtung ergibt als das Spaltultramikroskop Wenn es also darauf ankommt, höchst disperse Systeme zu untersuchen, so wird man zu den Kondensoren greifen müssen Allerdings haben die großen Lichtintensitäten letzterer Kondensoren ihrerseits den Nachteil, leicht photochemische Veränderungen des Dispersoids zu veranlassen, welche die Eindeutigkeit des ultramikroskopischen Befundes erheblich beeinträchtigen können (siehe das letzte Kapitel des vorl Buches) Hinzu kommt noch die Tatsache, daß bei Verwendung letzterer Apparate meist nur kleine Flüssigkeitsmengen in sehr dünnen Schichten der Belichtung ausgesetzt werden, so daß die betreffenden Reaktionen sehr schnell vor sich gehen Ein weiterer Uebelstand bei dieser Versuchsanordnung ist die häufig sehr intensive Adsorption des Kolloids an der relativ großen Oberfläche von Objektträger und Deckglas

Es ist einleuchtend, daß durch derartige Vorgänge z B eine Vergröberung des Dispersitätsgrades vorgetauscht werden kann Andererseits lassen sich die Methoden, bei denen nur ein Flüssigkeitstropfen zur Beobachtung kommt, besonders gut verwenden zum Studium beispielsweise der Wanderung kolloider Teilchen unter dem Einfluß des elektrischen Stromes Zu diesem Zweck hat sich z B die Vorrichtung von A Cotton und H Mouton bewährt Auch für das sehr interessante Studium dünner fester Schichten (z B auf Glas zerstaubter Metalle) ist letzterer Apparat mit Erfolg angewandt worden

Von ganz besonderer Bequemlichkeit in der Handhabung und in der Ermöglichung verschiedener Versuchsanordnungen erscheinen die konzentrischen Kondensoren von F Jentzsch mit Hohlkugel zur direkten Aufnahme des zu untersuchenden Objekts (siehe vorigen Abschnitt) Leider hat der Verfasser, anscheinend wegen der Neuheit dieser Konstruktionen, aus der Literatur nicht viel Belege über experimentelle Erfahrungen mit diesen Apparaten entnehmen können Als Nachteile sind ihm gelegentlich angeführt worden einerseits die Beschränkung auf relativ kleine Vergrößerungen, andererseits die Schwierigkeit der Reinigung bei wiederholtem Gebrauch

In bezug auf Billigkeit sind die Spiegelkondensoren vorteilhafter, verglichen mit dem Spaltultramikroskop, da bei ersteren die komplizierten Spezialapparate wegfallen Fig. 37 gibt z. B. die einfache Aufstellung des Zeißschen Kardiod-kondensors¹⁾

§ 9. Spezielle Ultramikroskopie dispersoider Systeme.

1. Ultramikroskopie der Suspensioide

Es wurde den Rahmen des Buches weit überschreiten, falls hier eine detaillierte Schilderung der ultramikroskopischen Erscheinungen zunächst sämtlicher untersuchter Suspensioide zu geben versucht werden sollte. Wie erwähnt, ist die Ultramikroskopie eine dispersoidchemische Methode von außerordentlich mannigfaltiger Anwendbarkeit, und die Beschreibung der entsprechend mannigfaltigen Ultrabilder verschiedener Stoffe würde in die spezielle Kolloidchemie letzterer gehören. Es können hier nur an der Hand ausgewählter Beispiele die typischen Erscheinungen geschildert werden. Desgleichen ist es aus analogen Gründen unmöglich, die Literatur über Ultramikroskopie der Suspensioide auch nur in ersterer Annäherung vollständig anzuführen²⁾.

Die ersten von R. Zsigmondy und H. Siedentopf ultramikroskopisch studierten Dispersoide waren feste und flüssige Goldsole (Rubinglas, ferner durch Reduktion mit Formaldehyd, atherischer Phosphorlösung usw. hergestellte Hydrosole). Auf Tafel A und B ist in farbiger Wiedergabe eine Reihe derartiger Goldhydrosole samt Tyndallkegel und Ultrabildern nach R. Zsigmondy dargestellt.

¹⁾ Bezüglich der Darstellung und Aufbewahrung von optisch leerem Wasser, vgl. unten S. 104ff.

²⁾ Ultramikroskopische Schilderungen einer ganzen Anzahl dispersoider Systeme finden sich in den Werken von R. Zsigmondy, Z. Erkenntnis der Kolloide, Jena 1905, Kolloidchemie, Leipzig 1912. Die ältere ultramikroskopische Literatur überhaupt ist bis Mitte 1906 zusammengestellt worden von H. Siedentopf, Koll. Zeitschr. 1, 173 (1906), diese Übersicht enthält bereits 63 Nummern. Eine gewiß nicht uninteressante monographische Sammlung ultramikroskopischer Charakteristika disperser Systeme, geordnet etwa nach der chemischen Beschaffenheit der dispersen Phase, steht noch aus.

Es handelt sich um Goldsole, deren Dispersitätsgrad abnimmt in der Richtung von links nach rechts, die am weitesten rechtsstehenden Dispersoide enthalten also die größten Teilchen. Die ultramikroskopische Teilchenschätzung (siehe weiter unten S 188) ergibt für die Sole von links nach rechts die Dimensionen

0.2–3 μ , 12–15 μ , 20–25 μ , 28–32 μ , 50–100 μ , 100–150 μ

Zunächst zeigt Reihe A auf Tafel A die betreffenden Sole makroskopisch bei auffallendem, Reihe C auf Tafel B dieselben Dispersoide bei durchfallendem Lichte. Es sind also vorwiegend rotlich und violett gefarbte Flüssigkeiten, die Sole am weitesten links sind von prachtvoll tieferer Farbe und sowohl bei auffallendem wie bei durchfallendem Licht von makroskopisch völlig klarer Beschaffenheit¹⁾.

Reihe D auf Tafel B zeigt nun die Tyndallkegel, welche z. B. im Spaltultramikroskop durch konzentriertes Bogenlicht erzeugt werden, bei makroskopischer Betrachtung, z. B. beim Herausnehmen des Okulars aus dem Mikroskop und Hineinschauen in den Tubus. Der Kegel am weitesten links ist äußerst schwach, aber noch deutlich sichtbar, er nimmt wesentlich zu an Intensität bei den Goldsolen rechts, d. h. bei Abnahme des Dispersitätsgrades. Es entspricht diese Intensitätszunahme der seitlichen Strahlung also dem oben besprochenen Dimensionsgebiet der Beugungstrübung. Möglicherweise ist bei dem Sol 5a (das zweite von rechts) dieses Trübungsmaximum schon überschritten, dies legt auch die makroskopische Betrachtung des Sols 6 nahe (siehe Reihe A und C am weitesten rechts). Auf die Variation der Farbe der Sole wie ihrer Tyndallkegel und Ultramikronen wird weiter unten, Kap. 9, eingegangen werden.

Reihe B auf Tafel A zeigt nun endlich die Ultrabilder, wie sie erhalten werden bei mikroskopischer Betrachtung der Tyndallkegel, die in Reihe D, Tafel B abgebildet sind. (Das in jedem Bild enthaltene Netz stellt die mikrometrische Skala des Okulars dar, siehe Fig. 25 auf S. 135.) Man bemerkt wie auch die ultramikroskopische Betrachtung des höchst dispersen Goldsols nur einen „kaum oder schwach differenzierten“,

¹⁾ Dies kommt bei Tafel A nicht ganz in dem erwünschten Maße zum Vorschein.

„schwach granulierten“ bis „fast diffusen“ Kegel zeigt Das zweite Bild ergibt einen „sehr fein granulierten Lichtkegel“, in dem noch einige größere Teilchen vorhanden sind Es handelt sich also hier, ebenso wie bei den weiteren Bildern, um polydisperse oder ungleichkörnige („anisopsegmatische“) Systeme In Bild 3 ist der Kegel „deutlich granuliert“ oder „aufgelöst“, „differenziert“, die Teilchen befinden sich an der „Grenze der individuellen Erkennbarkeit“ Dies ist noch schöner bei Bild 4 der Fall Im fünften und sechsten Goldsol schließlich unterscheidet man einen „praktisch diffusen, undifferenzierten, schwachen“ Lichtkegel, indem „zahlreiche“ bis „vereinzelte“ stark glänzende größere Teilchen eingebettet sind

Von Nebenerscheinungen sei insbesondere die Brownsche Bewegung hervorgehoben, die deutlich von rechts nach links, d h mit steigendem Dispersitätsgrade zunimmt, derart, daß in der feiner granulierten Kegeln häufig das Gewimmel der Teilchen ihre individuelle Differenzierung unmöglich macht

Ähnliche Erscheinungen zeigen auch andere Metallsole, Sulfide, ferner hochdisperse Mastixsuspensionen (zahlreiche gelblichweiße Teilchen bis zu einem undifferenzierbaren blaulichen Kegel) usw Als Demonstrationsobjekt eignet sich insbesondere auch mit destilliertem Wasser stark verdünnte chinesische Tusche, sie ist bequem käuflich zu haben im Gegensatz zu den nicht immer leicht herzustellenden Goldsolen, und zeigt ein sehr lichtstarkes Ultrabild Zahllose kleine, sehr lichtstarke und blitzende weißliche Teilchen¹⁾ Auch die nach C Paal mit Schutzkolloiden hergestellten, in fester Form käuflichen Metallsole²⁾ sind vorzügliche Demonstrationsobjekte, speziell gibt kolloides Selen ein sehr farbenprächtiges Bild

Für die ultramikroskopische Charakteristik eines Suspensoids ist von großer Wichtigkeit die Berücksichtigung seiner Konzentration Untersucht man z B nur wenig verdünnte chinesische Tusche mit dem Spaltultramikroskop, so erscheint ein blendender, außerordentlich intensiver Lichtkegel, dessen

¹⁾ Siehe C Thoma, Koll-Zeitschr 9, 19 (1911)

²⁾ Zu haben bei der chem Fabrik C von Heyden, Dresden-Radebeul

Strahlung so stark ist, daß seine Begrenzung unscharf wird und sein Licht über das ganze Gesichtsfeld strahlt¹⁾ Ganz analoge Erscheinungen sieht man bei konzentriertem Selen usw. Eine individuelle optische Differenzierung der einzelnen Teilchen ist völlig ausgeschlossen, der Lichtkegel erscheint durchaus diffus. Je mehr man nun verdünnt, um so schwächer wird die Strahlung, und bei gewissen mittleren Konzentrationen erscheint der granulerte und weiterhin völlig auflösbare Kegel. Die Erklärung für dies Verhalten beruht entsprechend den Ausführungen auf S. 126 darauf, daß in zu konzentrierten Dispersoiden die Beugungsscheibchen sich gegenseitig überdecken, oder daß mit andern Worten ihr Abstand voneinander zu klein ist, analog den unauflosbaren Sternhaufen in der Astronomie.

Die objektive, z. B. photographische Darstellung der Ultrabilder suspensoider Systeme leidet unter der großen Schwierigkeit, welche die Brownsche Bewegung der Teilchen für die Aufnahme des Bildes darstellt. Momentaufnahmen sind ebenfalls schwer herzustellen, da die Lichtstärke der Teilchen im allgemeinen hierfür nicht groß genug ist. Nur bei nichtbeweglichen Teilchen oder diffusen Kegeln gelingen Ultraphotographien, wie solche weiter unten z. B. auf Tafel IV—VI wiedergegeben worden sind. Die Belichtungsdauer beträgt bei diesen Aufnahmen in der Regel mehrere Minuten.

*2. Ultramikroskopie
gröberer Suspensioide und
nicht solvatisierter Emul-
sioide. Beugungsfiguren*

Die auf Tafel A dargestellten Ultrabilder von Goldsolen beziehen sich auf Suspensioide von typisch kolloidem Dispersitätsgrade (Teilchengröße zwischen ca. 1—100 μ). Falls bei diesen Systemen individuelle Ultramikronen sichtbar sind, so erscheinen sie als gleichmäßige, diffuse Lichtflecken von kreisrunder Gestalt und einheitlicher Farbe. Ganz andere Ultrabilder ergeben gröbere Dispersioide mit ausgesprochener optischer Oberfläche zwischen disperser Phase und Dispersionsmittel, also insbesondere Suspensioide und nicht solvatisierte emulsoide Systeme wie etwa Emulsionen von Öl

¹⁾ Das Bild entspricht etwa dem makroskopischen Tyndallkegel der Mastsuspension auf Tafel III.

oder Fett in Wasser (z B Milch) Hier treten die als Beugungsfiguren (Ringe, Saume usw) bekannten periodischen Lichtphänomene auf, die von den diffusen Lichtfleckchen hochdisperser, speziell typisch kolloider Dispersoide insbesondere dadurch verschieden sind, daß sie eine von der Kreis- resp Kugelform abweichende Gestalt besitzen können Während ein hochdisperses Teilchen unabhängig von seiner Gestalt einen in erster Annäherung kreisförmigen Lichtfleck ergibt, spielt bei den Ultrabildern groberer disperser Systeme die Form des abbeugenden Teilchens bereits eine wichtige Rolle Da bei den Übergangsstadien kolloider Systeme zu groberen Dispersionen, feiner bei den Zustandsänderungen derselben

Fig 38



Beugung an einem
kugelförmigen
Teilchen

Fig 39



Beugung an einem parallelepipedischen
z B kristallinen Teilchen

häufig solche Beugungsfiguren beobachtet werden, erscheint eine kurze Besprechung ihrer Haupteigenschaften am Platze Das Auftreten von Beugungsringen und -streifen bei jeder Einstellung des Mikroskops ist ein Kennzeichen dafür, daß das betrachtete Dispersoid nicht mehr typisch kolloid, sondern grobdispers ist, evtl an der Grenze zwischen diesen beiden Systemklassen steht

Bei Belichtung mit monochromatischem Licht entstehen bei Betrachtung des abbeugten Lichtes Systeme von Ringen oder Streifen verschiedener Helligkeit, wie solche in Fig 38 für ein kugel- oder kreisrundes Teilchen, in Fig 39 für ein parallel epipedisches, z B also kristallinisches Teilchen abgebildet worden sind¹⁾ Es wechseln mit andern Worten Stellen

¹⁾ Eine große Anzahl von Beugungsfiguren sehr verschiedenartig gestalteter Teilchen finden sich berechnet und abgebildet in F M Schweid, Die Beugungserscheinung aus den Fundamental

größerer Intensität ab mit solchen geringerer. Auf Grund der Wellentheorie des Lichtes entsteht diese Streifung bekanntlich durch Interferenz der abgelenkten Strahlen, in den Stellen kleiner Lichtintensität haben sich die Lichtstrahlen mit entgegengesetzter Schwingungsphase auf, an den Stellen höherer Intensität findet umgekehrt eine Verstärkung durch die Addition der Lichtstrahlen mit gleicher Schwingungsphase statt¹⁾ Die Breite der leuchtenden Ringe wird nun immer größer, je kleiner das ablenkende Teilchen ist, ausgegangen dabei von makroskopischen Dimensionen. Desgleichen nimmt die Anzahl der Ringe zu mit abnehmendem Durchmesser des Teilchens. Endlich variieren auch Breite und Zahl der Ringe mit der Wellenlänge des Lichtes, insofern als bei langwelligem z. B. rotem Licht die Streifen zahlreicher und breiter sind als bei kurzwelligem z. B. blauem Licht.

Bei Beleuchtung mit gemischtem Licht treten dementsprechend farbbige Beugungsringe auf, bei gleichzeitiger mehrfacher Beugung entstehen z. B. die sog. Gitterspektien. Erreichen nun die Teilchen die Dimensionen der Lichtwellenlänge und werden noch kleiner, so ändern sich die Beugungs- und Interferenzbilder erheblich. Die Ringe verschiedener Intensität verschwinden, und es entsteht ein kontinuierlicher Lichteffect ohne Maxima und Minima der Helligkeit und ebenfalls ohne Differenzierung in einzelnen Farben²⁾. Derartige Strahlungsflecke sind die charakteristischen Ultrabilder typisch kolloider Suspensioide und nicht solvatisierter Emulsoide.

Besonders häufig sieht man bei groberen Dispersionen im Ultramikroskop unregelmäßig begrenzte, aber stets eine Symmetrieachse zeigende z. B. V-förmige „Beugungsschirme“, die in den prächtigsten Farben strahlen, und deren Farbenspiel beim Drehen der Teilchen um sich selbst, bei ihrer Brownschen Bewegung usw. mannigfaltigen Wechsel zeigt. Es handelt sich in diesen Fällen um anisodimensionale Teil-

gesetzen der Undulationstheorie analytisch entwickelt usw. Mannheim 1835.

¹⁾ Weitere Einzelheiten über Interferenz von Lichtwellen siehe die Lehrbücher der Physik.

²⁾ Siehe z. B. F. Pockels in Winkelmanns Handb. der Physik VI, 2, S. 1059, 1071, 1113ff., O. Lummer in Muller-Pouillet, Lehrb. d. Physik II, 1, S. 259, 264 usw.

chen z B um kristallinische Nadelchen usw Beispiele hierfür sind feine Aufschlammungen von Mineralpulvern, z B von Quarz und Ton, ferner suspendierte feine Knochenkohle, die häufig von der Struktur ihres Ausgangsmaterials hier eine lamellare oder nadelförmige Beschaffenheit besitzt

Anzahl und Größe dieser Beugungsstreifen und -ringe nehmen insbesondere auch zu bei zu hoher und zu tiefer Einstellung des Okulars Es können bei größeren Teilchen auf diese Weise 20 und mehr Ringe erhalten werden¹⁾ Eine weitere eigentümliche Erscheinung tritt nach H Siedentopf und R Zsigmondy bei starkerer Vergrößerung von Goldteilchen, etwa von 0.1μ auf Die Beugungsscheibchen erscheinen verdoppelt Z B ist ein grüngelbes Scheibchen begleitet von einem rötlichen, das sich in seiner unmittelbaren Nähe befindet Da diese „Doppelsterne“²⁾ im ganzen Gesichtsfelde und nur bei geeigneter Vergrößerung auftreten, so ergibt sich, daß es sich nicht etwa um eine paarweise räumliche Orientierung je zweier körperlich getrennter Teilchen handeln kann, sondern um ein optisches Phänomen Die Autoren lassen die Frage offen, ob z B auch hier eine merkwürdige Interferenzerscheinung vorliegt (Man könnte auch an Doppelbrechung denken, hervorgerufen durch ungleichmäßige Kühlung des Glases) Bei besonders kleinem Abstand der Teilchen treten nach A Cotton und H Mouton³⁾ andere sehr bemerkenswerte Interferenzerscheinungen auf, es entstehen zwischen den Teilchen eigentümlich zusammenhängende Lichtkurven, die den seltenen Fall der Interferenz von Lichtwellen zweier verschiedener Lichtquellen demonstrieren⁴⁾ Weitere Einzelheiten

¹⁾ H Siedentopf und R Zsigmondy, *Drudes Ann d Physik* 10, 13 (1903)

²⁾ Die Erscheinung erinnert in der Tat an die astronomische der „Doppelsterne“

³⁾ A Cotton und H Mouton, *Les ultramicroscopes* usw S 60

⁴⁾ Bekanntlich pflegt man anzunehmen, daß nur die von einer Lichtquelle ausgehenden Strahlen zur Interferenz miteinander gelangen können, da „verschiedene Punkte leuchtender Körper — auch im Verlaufe äußerst geringer Zeiträume keine regelmäßig aufeinanderfolgenden Schwingungen ausführen In solchen Punkten finden überaus stürmische und unregelmäßige Bewegungen statt — keine der aufeinanderfolgenden Strömungen stellt aber die Fortsetzung der vorhergehenden dar usw“ (O D Chwolson, *Lehrb II, S 735*)

über diese Beugungsfiguren ultramikroskopischer Objekte siehe die unten zit. Literatur¹⁾

An den räumlichen Periodizitäten des Lichtes, wie sie in den Beugungsstreifen in Erscheinung treten, schließen sich einige interessante zeitliche Variationen des von Ultramikronen abgelenkten Lichtes an. J. Amann²⁾ beobachtete in vielen Fällen ein sehr auffälliges Funkeln der Ultramikronen, das dem Funkeln z. B. der Fixsterne des Nachthimmels außerordentlich ähnelte. Die Teilchen glänzen (speziell bei sehr scharfer einseitiger Belichtung) plötzlich auf und verschwinden wieder resp. werden viel lichtschwächer. Es handelt sich nicht um das Resultat von vertikalen Verschiebungen der Teilchen infolge Brownischer Bewegung. Dies geht am besten daraus hervor, daß nur gewisse Präparate in ausgesprochenem Maße funkeln, z. B. Jodsole in Azetaldehyd, Propylamin usw., ohne daß etwa die Brownsche Bewegung in diesen Dispersionsmitteln besonders lebhaft wäre. Vielmehr scheint diese Erscheinung begründet zu sein in der anisodimensionalen Beschaffenheit dieser Teilchen, d. h. in ihre Stäbchen-, Nadel-, Platten- usw. Gestalt. Je nach der Stellung solcher Teilchen gegenüber der Lichtquelle muß offenbar verschieden viel Licht abgelenkt werden. Tatsächlich fand auch J. Amann, daß die individuellen Beugungsscheibchen bei funkelnden Ultramikronen deutliche periodische Größenveränderungen zeigten: sie erschienen größer bei Maximalglanz als bei dem Minimum ihrer Helligkeit. Es ist dies ein wichtiger ultramikroskopischer Hinweis auf die Form oder Gestalt der Ultramikronen, Eigenschaften, über die, wie erwähnt, das Ultrabild direkt keine Auskunft zu geben vermag. Über weitere optische Hinweise auf die Gestalt kolloider Teilchen vergleiche weiter unten § 14, S. 256 ff.

Auf die Polarisationserscheinungen an Ultramikronen wird in Kap. 4 eingegangen werden.

¹⁾ H. Siedentopf und R. Zsigmondy, l. c., H. Siedentopf, Z. f. wiss. Mikrosk. 20, 391 (1909), K. Potzger, Ann. d. Physik (4) 80, 185 (1909), J. Amann, Koll.-Zeitschr. 8, 11 (1911), vgl. übrigens auch die schonen Zeichnungen derartiger Beugungsfiguren schon in O. Butschli, Unters. über Strukturen, Leipzig 1898, S. 17, 21 usw.

²⁾ J. Amann, Koll.-Zeitschr. 7, 70 (1910), 8, 11 (1911), vgl. übrigens auch A. Cotton und H. Mouton, l. c. S. 94, 168.

3 Ultramikroskopie der Emulse

Emulse, speziell solvatisierte emulse Systeme geben bei weitem nicht derartig glänzende und mannigfaltige Ultrabilder wie z. B. die suspensoiden Metallsol. Sie sind dementsprechend auch noch keineswegs in erschöpfender Weise untersucht worden, trotzdem auch hier die Literatur schon recht groß ist. Über Ultramikroskopie emulsoider Systeme, speziell kolloiden Dispersitätsgrades haben gearbeitet u. a. E. Raehlmann¹⁾ (Eiweißlösungen, Farbstoffe usw.), W. Biltz und Z. Gatin-Gruszevska²⁾ (Glykogen), E. von Behring³⁾ (normale und pathologische Körperflüssigkeiten, Eiweißlösungen usw.), L. Michaelis⁴⁾ (Eiweißlösungen, Farbstoffe usw.), J. Lemanissier⁵⁾ (Glykogen, Hämoglobin, Harn, Eiweiß, Milch, Serum usw.), Much, Romer und Siebert⁶⁾ (normale und pathologische Körperflüssigkeiten, Harn, Eiweiß usw.), R. Zsigmondy⁷⁾ (Gelatine, Stärke, Kieselsäure usw.), A. Agazzotti⁸⁾ (Stärke- und Gelatinelösungen, Fermente usw.), A. Mayer und Mitarbeiter⁹⁾ (versch. Eiweißarten und Eiweiß-

¹⁾ E. Raehlmann, *Munch. med. Woch.* 1903, Nr. 48, *Berl. klin. Woch.* 1904, Nr. 8, *Deutsch. med. Woch.* 1904, Nr. 29, *Pflügers Arch. f. Physiol.* 112, 128 (1905), [Eiweißlösungen, Farbstoffe usw.]

²⁾ W. Biltz und Z. Gatin-Gruszevska, *Pflügers Arch. f. Physiol.* 105, 115 (1904), [Glykogen]

³⁾ E. von Behring, *Beitr. z. exp. Therapie* 7 (1904), 10, 2 (1903), [Eiweißlösungen, normale und pathol. Körperflüssigkeiten usw.]

⁴⁾ L. Michaelis, *Deutsch. med. Woch.* 1904, Nr. 42, *Virchows Arch. f. math. An. usw.* 179, 195 (1905), [Eiweißlösungen, Farbstoffe]

⁵⁾ J. Lemanissier, *L'étude des corps ultramicroscopiques* Paris 1905, [Glykogen, Hämoglobin, Harn, Eiweiß, Serum usw.]

⁶⁾ Much, Romer und Siebert, *Zeitschr. f. diät. u. physik. Therapie* 8, 19, 94 (1905), [norm. u. path. Körperflüssigkeiten, Eiweißlösungen usw.]

⁷⁾ R. Zsigmondy, *Z. Erkenntnis d. Kolloide*, Jena 1905, S. 151 ff., [Gelatine, Stärke usw.], *Z. f. anorg. Chem.* 71, 356 (1911), [Kieselsäure]

⁸⁾ A. Agazzotti, *Z. f. allgemeine Physiol.* 7, 862 (1907), [Eiweiß, Fermente usw.]

⁹⁾ A. Mayer, *Compt. rend. Soc. Biol.* 63, 42, 184, 553, 621, 658 (1907) [Eiweißlösungen], mit G. Schaeffer *ibid.* 64, 681 (1908), mit Z. Gatin-Gruszevska, aus G. Schaeffer und E. Terroine, *ibid.* 64, 356 (1908), *Compt. rend.* 146, 486 (1908), [Seifen], die meisten dieser Arbeiten sind ref. in der *Koll.-Zeitschr.*

komplexe, Starke, Seifen usw.), P P von Weimarn¹⁾ (verschiedene anorganische Gallerten, Gelatine, Agar usw.), A Kreidl und A Neumann²⁾ (Milch, Kaseinsole), W Menz³⁾ (Gelatinelösungen), F Bottazzi und C Victorow⁴⁾ (Seifen), N Gaidukow⁵⁾ (sehr verschiedene Eiweißkomplexe, auch lebende, Starke, Cellulose, Gespinste usw.), A Herzog⁶⁾ (verschiedene natürliche und künstliche Gespinnstfasern, Seide, Viskose usw.), E Fouard⁷⁾ (Starke), W Bachmann⁸⁾ (Gelatine und Kieselsäure), C Foà⁹⁾ (natürl flüssige Seide), R Zsigmondy und W Bachmann¹⁰⁾ (Seifen), W Dohle¹¹⁾ (org Quecksilbersalze) usw

An der Hand beifolgender Bilder seien nun einige der häufigeren und wichtigeren Typen von Ultrabildern emulsoider Systeme beschrieben. Auf Tafel C, nach A Agazzotti, stellt Fig 1 zunächst das Ultrabild einer 0.5%igen Weizenstarkenlösung (Kleisters) dar, hergestellt durch 5 Minuten Aufkochen einer 0.5%igen Suspension, die nach dem Erkalten filtriert und auf die angegebene Konzentration verdünnt wurde. Man sieht einen außerordentlich fein granulierten

¹⁾ P P von Weimarn, Journ Russ phys-chem Ges 39, 621 (1907), 42, 653 (1910), Ref in Koll-Zeitschr 2, Suppl I, XXX (1907), Koll-Zeitschr 2, 79, 370 (1908), 3, 288 (1908), 6, 180, 277 (1910), Grundzüge d Dispersoidchemie, Dresden 1911, S 106, Koll-Zeitschr 10, 131 (1912), [verschiedene anorg Gallerten, Gelatine, Agar usw]

²⁾ A Kreidl und A Neumann, Wien klin Wochenschr 21, 214 (1908), Pflügers Arch 123, 523, [Milch, Kaseinsole]

³⁾ W M Menz, Z f physik Chem 66, 129 (1909), [Gelatine]

⁴⁾ F Bottazzi und C Victorow, Rend Acc Lincei [5] 19, 659 (1910), [Seifen]

⁵⁾ N Gaidukow, Dunkelfeldbeleuchtung und Ultramikroskopie i d Biologie, Jena 1910, daselbst frühere Arbeiten dess Verfassers, ist die wichtigste zusammenfassende Darstellung der Ultramikroskopie organischer spez emulsoider Kolloide

⁶⁾ A Herzog, Die Unterscheidung der nat und kunst Seiden, Dresden 1910

⁷⁾ E Fouard, L'état colloidal de l'Amidon usw Laval 1911

⁸⁾ W Bachmann, Z f anorg Chem 78, Heft 3 (1912), [Gelatine, Agar, Kieselsäure]

⁹⁾ C Foà, Koll-Zeitschr 10, 7 (1912), [natürliche flüssige Seide]

¹⁰⁾ R Zsigmondy u W Bachmann, Koll-Zeitschr 11, 145 (1912) [Seifen]

¹¹⁾ W Dohle, Koll Zeitschr 12, 71 (1913) [org Quecksilbersalze]

gelblichen Kegel Fig 6 auf derselben Tafel gibt das Ultrabild einer 05%igen Gelatinelosung, das Ultrabild ist ähnlich dem des Starkesols ein bläulich-weißer diffuser Untergrund, dicht erfüllt von zahlreichen sehr feinen gelblichen Teilchen In beiden Fällen handelt es sich zwar um vorwiegend fein granuliert, immerhin aber differenzierbare Lichtkegel

Fig 2 und 7 stellen nun ebenfalls bei Emulsoiden häufige Ultrabilder dar Diffuse Lichtkegel, erfüllt von zahlreichen unregelmäßig großen Teilchen, Fetzchen oder Flockchen Fig 2 ist das Ultrabild der in Fig 1 wiedergegebenen Starkelosung, eine Minute nach Zugabe eines ebenfalls emulsoiden, ultramikroskopisch hochdispersen Fermentes (Takadiastase), Fig 7 zeigt das entsprechende Verhalten der Gelatinelosung nach Zugabe des Ferments Papajotin Das Ultrabild des letzteren ist in Fig 10, Tafel C wiedergegeben, und zwar stellt die obere Hälfte des Bildes eine konzentrierte (8%ige), die untere Hälfte eine verdünntere Papajotinlösung dar Es ergibt sich also, daß durch Verdünnen des Ferments seine Ultramikronen sich zu größeren Teilchen vereinigen (siehe hierzu weiter unten S 166) Andererseits besteht, wie nebenbei bemerkt sei, das erste Stadium der hier verbildlichten Fermentreaktionen in einer Agglutination resp Dispersitätsverringering des dispersen Systems Ferment-Substrat-Wasser

Fig 3 bis 4 und 8 bis 9 stellen weitere Stadien dieser Fermentreaktionen nach einer resp nach 24 Stunden dar, ultramikroskopisch ergeben sich immer schwachere diffuse Kegel, erfüllt mit großen Flocken, die indessen ihrerseits, wie die Bilder zeigen, zusammengesetzt sind aus zahlreichen kleineren Teilchen Man kann mit andern Worten Ultrastrukturen verschiedener Ordnung in diesen Fällen unterscheiden primäre, hochdisperse, unter Umständen sogar amikroskopische Teilchen (siehe weiter unten S 166), die sich zu sekundären grober dispersen Teilchen, Flocken usw zusammenfügen, aggregieren, ohne ihre körperliche und optische Diskontinuität völlig aufzugeben In Fig 4, welche das Ultrabild der fermentierenden Starkelosung nach 24 Stunden darstellt, ist ein schwacher diffuser Lichtkegel zu unterscheiden, ferner kleine gelbliche Teilchen, die dem Ferment angehören,

große weißliche Fetzen (noch nicht aufgeloste Teile der Fermentstärkekompexe), und schließlich größere farbige, mit bunten Interferenzringen versehene Teilchen, entstanden durch Gruppierung einiger kleinerer, die als Dextrin-Globulite aufzufassen sind. Eine solche reine Dextrinsuspension (in kaltem Wasser) zeigt schließlich das Bild 5 (Man beachte die Beugungsringe der nicht mehr kolloiden Dextrinpartikel).

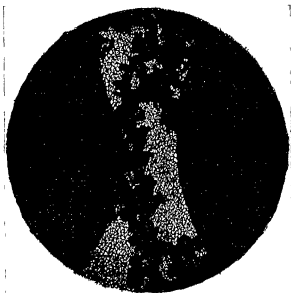
Die Bilder auf Tafel IV und V zeigen photographische Aufnahmen von Ultrabildern emulsoider Systeme. Naturgemäß erfordern diese ein etwas eingehenderes Studium als mehr oder weniger schematisierte freihändige Darstellungen etwa wie die soeben besprochenen. Tafel IV enthält Ultrabilder von Gelatinelosungen nach W. Bachmann und W. Menz. Die Fig. 1 und 2 zeigen eine 0,5%ige Lösung, die sich selbst überlassen wurde, nach zwei verschiedenen Zeiten. Wie schon oben S. 22 geschildert, zeigen solche Lösungen spontane Zustandsänderungen, sie altern, speziell nimmt ihre makroskopische Trübung zu. Man sieht dementsprechend in Fig. 1 zahlreiche, aber sehr blasse Flockchen von unregelmäßiger Gestalt (in allen Figuren sind die sehr hellen großen einzelnen Teilchen, welche kaum vermeidbare Fremdkörperchen darstellen, wegzudenken!), die nur sehr schwierig photographisch deutlich gemacht werden können. In Fig. 2 — nach längerem Stehen — sind die Flockchen wesentlich heller geworden, und in Fig. 1 auf Tafel V sieht man eine 1%ige Gelatinelösung, die bereits gallertartige Konsistenz hat, und welche eine ausgesprochene heterogene „granulierte“ oder „feinflockige“ Struktur hat. Noch deutlicher zeigt diese spontane „Flockung“ die Textfigur 40 (nicht photographisch!).

Charakteristisch ist für diese Ultrabilder hydratisierter emulsoider Systeme weiterhin die Lichtschwäche der Teilchen in den meisten Fällen, die Ultramikronen erscheinen „blaß“, ein „Blitzen“ der Teilchen wie bei Suspensoiden wird — wenigstens bei den typischen hydratisierten (solvatisierten) Emulsoiden — nie beobachtet. Sodann ist auch die Brownsche Bewegung in solchen emulsoiden Systemen meist viel geringer als in suspensoiden, z. T. im Zusammenhang mit der Tatsache, daß emulsioide Kolloide in der Regel stark viskos sind.

Neben diesen feinflockigen, granulierten usw. Ultrabildern, wie sie neben den genannten noch viele andere Emulsioide von

zunächst tropfbarer Konsistenz (Eiweißlösungen, Metallhydroxyde, Kieselsäure usw.) zeigen, tritt bei diesen Systemen nicht minder häufig ein auch ultramikroskopisch undifferenzierbarer diffuser Tyndallkegel auf. So zeigt z. B. frisches unverdünntes Hühnereiweiß einen deutlichen, aber abgesehen von inkonstanten Verunreinigungen nicht differenzierbaren Kegel. Gleiches gilt von frisch durch Kochen von verdünntem

Fig. 40



Spontane Flockung einer verdünnten Gelatinelösung im Ultramikroskop (nach W. Bachmann)

Eisenchlorid hergestelltem undialysierten Eisenhydroxydsol, desgleichen von verdünnter Kieselsäure usw. In der Tat sind wenig und unscharf differenzierte Kegel bei solvatisierten emulsoiden Kolloiden so häufig, daß man sie im allgemeinen als charakteristisch für diese Kolloidklasse bezeichnen kann, im Gegensatz zu den häufig sehr scharf differenzierten, von stark blitzenden Teilchen erfüllten Ultrabildern typischer suspensoider Systeme. Man spricht daher auch beim Vorhandensein von lichtschwachen, wenig und unregelmäßig differenzierten, nur schwache Brownsche Bewegung zeigenden

Ultrabildein von „emulsoider Ultrastruktur“ im Gegensatz zu „suspensoider Ultrastruktur“, bei der sich auf tief schwarzem Untergrund stark leuchtende, sich lebhaft bewegende Einzelteilchen zeigen

Die Begründung dieses optischen Unterschiedes ergibt sich ohne weiteres aus der physischen Beschaffenheit beiderlei Systeme. Wie vielfach bereits erwähnt¹⁾, müssen wir emulsoider Systeme in vielen Fällen auffassen als Dispersoide zweier flüssiger Phasen, wobei in den typischen Fällen, z. B. bei vielen Eiweißlösungen, Metallhydroxyden, Kieselsäure usw. disperse Phase und Dispersionsmittel gegenseitige Dispersoide darstellen. In bezug auf die disperse Phase nennt man solche Systeme auch solvatisiert resp. hydratisiert. Es ist nun einleuchtend, daß in solchen Dispersoiden die Unterschiede der optischen Konstanten spez. des Brechungsvermögens zwischen disperser Phase und Dispersionsmittel in der Mehrzahl der Fälle viel kleiner sein werden als bei Systemen mit fester disperser Phase. Infolgedessen können entsprechend den Ausführungen auf S. 129 auch die Beugungsphänomene in nur kleinerem Ausmaße eintreten, die Teilchen werden lichtschwach sein, obschon sie deswegen durchaus nicht mikroskopische physische Dimensionen zu haben brauchen.

Nicht solvatisierte Emulsioide, z. B. hochdisperse Olemulsionen in Wasser (Milch), verhalten sich dementsprechend ultramikroskopisch ähnlich wie Suspensioide, sie geben deutlich differenzierte Bilder mit lichtstarken Teilchen in merklicher Brownscher Bewegung²⁾.

4 *Ultramikroskopie von Gallerten und Emulsoid-Komplexen*

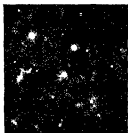
Auf die zahlreichen Zustandsänderungen emulsoider Systeme, welche ultramikroskopisch verfolgt werden können (z. B. Gelatinierung, Quellung, Koagulation usw.) kann hier nicht ausführlich eingegangen werden, da zum vollen Verständnis der Ultrabilder eine detaillierte Schilderung dieser Zustandsänderungen selbst notwendig wäre. Nur die Ultrabilder einiger Endzustände dieser Vorgänge, speziell die Ultramikroskopie gallertartiger Kolloide und

¹⁾ Siehe z. B. W. Ostwald, Koll.-Zetschr. 19, 230 (1912)

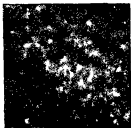
²⁾ Siehe z. B. G. Wiegner, Koll. Beih. 2, 213 (1910)

Ultra-Mikrophographien von Gelatnelösungen

1



2



Kardioid

0,5%ige Gelatnelösung
nach W Bachmann

dieselbe, gealtert

3



4



die von Komplexen solcher Systeme seien hier kurz an der Hand von Abbildungen besprochen. Auch hier kann bei der unendlichen Mannigfaltigkeit von Beispielen nur eine Auswahl der möglichst typischen Fälle getroffen werden.

Tafel V zeigt die Ultrabilder erstarrter Gelatinegallerten nach W. Bachmann und W. Menz. Auf Fig. 1, das Kardioidbild einer 1%igen Gallerte, wurde schon oben aufmerksam gemacht. Eine dem Ultrabild im Spaltapparat entsprechende Darstellung zeigt Fig. 2 auf Tafel V. Man sieht im lichtstärksten Teil des Kegels deutliche größere Flocken, der mittlere Teil des Kegels ist in der Nebenfigur in doppelter Vergrößerung noch einmal dargestellt. Wir haben hier also in beiden Fällen Systeme mit ausgesprochen heterogener Struktur vor uns. Eine völlig analoge Struktur zeigt z. B. eine 1,6%ige Kieselsäuregallerte, wie sie als Kardioidbild in Fig. 1 auf Tafel VI dargestellt worden ist. Auch hier sind die größeren hellen Teilchen als Verunreinigung aufzufassen. In allen diesen Fällen handelt es sich um verdünnte Gallerten. Fig. 2, 3 und 4 stellen nun die Ultrabilder im Spaltultramikroskop dar, welche ein konzentriertes glasiges Kieselsäuregel ergibt. Und zwar verbildlichen die Figuren gerade die ultramikroskopischen Erscheinungen dieses Kieselsäuregels vor, während und nach dem sogenannten Umschlage, wie er oben S. 46 ff. ausführlich besprochen wurde. Zunächst ergibt sich aus den Bildern, daß in konzentrierten Gallerten die ultramikroskopische Heterogenität wieder abnimmt, hochkonzentrierte Gallerten erscheinen homogen, wie die undifferenzierten Lichtkegel zeigen. Dies entspricht offenbar genau den makroskopisch zu beobachtenden Trübungserscheinungen, welche, wie erörtert, ebenfalls bei höheren Konzentrationen wieder abnehmen (s. S. 46 ff.). Daß aus dieser scheinbaren optischen Homogenität nicht auf eine physische geschlossen werden darf, erscheint einleuchtend, da in der Tat kein Grund angeführt werden kann, warum ein in kleineren Konzentrationen grob disperses System bei Vermehrung der dispersen Phase z. B. molekulardispers werden sollte. Es handelt sich vielmehr zunächst wieder um die Konsequenzen der emulsoiden Beschaffenheit dieser Systeme, denen zufolge bei zunehmender Konzentration beide Phasen einander immer ähnlicher werden. Dies wurde bereits bei Besprechung der makroskopischen Trübungsphänomene ausgeführt (S. 52) und

wurde durch eine nähere Besprechung der sog. inneren Zustandsänderungen emulsoider Systeme, Gelatinierung und Quellung usw. noch ausführlicher gezeigt werden können¹⁾ Sodann kommt die auf S 126 erörterte scheinbare Amikroskopie dicht gelagerter Dispersoide hinzu, welche durch Überdeckung zahlreicher Beugungsscheibchen entsteht Daß schließlich auch unter diesen Umständen auf optischem Wege die Heterogenität konzentrierter Gallerten nachgewiesen werden kann, wird in dem Paragraphen über die Polarisationserscheinungen erörtert werden

Weitere Ultramikrophotographien, z. B. anorganischer Gallerten wie der von Bariumsulfat, sind von P. P. von Weimarn veröffentlicht worden, siehe Fig 5 und 6 auf Tafel VI

Die Übereinstimmung des allgemeinen Ultrabildes verschiedener Gallerten ist so groß, daß z. B. nach W. Bachmann eine ultramikroskopische Unterscheidung von Gelatine, Agar und Kieselsäure in geeigneten Konzentrationen unmöglich ist

Neben diesen typischen Gallerten, die sich insbesondere durch eine große Formbeständigkeit und Formelastizität auszeichnen, gibt es nun eine ganze Anzahl von Systemen, die ebenfalls unter geeigneten Bedingungen sehr dispersionsmittelreiche, aber trotzdem relativ formbeständige Zustände annehmen können, und die unter gewissen Vorbehalten ebenfalls zu den Gallerten gerechnet werden Solche Systeme sind z. B. die Gallerten von Seifen und mannigfaltiger anderer organischer Verbindungen²⁾, die bei schnellem starkem Abkühlen konzentrierter Salzlösungen erhaltlichen „glasartigen“ Gallerten (P. P. von Weimarn) und endlich zahllose Niederschläge, die bei extrem hohen Konzentrationen der Reaktionskomponenten erhalten werden (quarkähnliche Massen z. B. beim Vermischen konzentrierter Eisenchlorid- und Ferrozyankalilösungen usw.) Es sei hervor-

¹⁾ Siehe z. B. Grundr. d. Koll. 1. Aufl. 1909, S. 325—389

²⁾ Für Seifen siehe speziell R. Zsigmondy und W. Bachmann, Koll.-Zeitschr. 11, 145 (1912), 12, 16 (1913), P. P. von Weimarn, *ibid.* 11, 239 (1912), 12, 111 (1913), daselbst frühere Arbeiten. Für kompliziertere organische Verbindungen siehe E. Hatschek, Koll.-Zeitschr. 11, 158 (1912), W. B. Hardy, Proc. Roy. Soc. A 87, 890 (1911), W. Dohle u. B. Rassow, Koll.-Zeitschr. 12, 71 (1912), W. Flade, Zeitschr. f. anorg. Chemie 82, 173 (1913) usw.

hoben, daß sich diese gelegentlich „Pseudogallerten“ oder auch nur „Gele“ genannten Systeme von den typischen Formen einer Gelatine- oder Kieselsauregallerte in manchen Punkten wesentlich unterscheiden, so daß noch Diskussion über die Frage besteht, ob all diese Systeme mit Recht unter einem Namen zusammengefaßt werden¹⁾ Die „Pseudogallerten“ (P P von Weimarn) oder „Kristallgallerten“ (Wo Pauli) sind z B fast regelmäßig sehr unbeständig (zum wenigsten in reinem Zustande), sie wandeln sich meist bald in Systeme mit deutlich kristallinischer disperser Phase um unter Verminderung oder Aufgabe der charakteristischen Eigenschaften des gallertartigen Zustandes nämlich Verminderung oder Aufgabe der hohen Elastizität, des großen Dispersionsmittel-Bindungsvermögens, der Durchsichtigkeit resp geringen Trübung und parallel hiermit der submikroskopischen resp an der Grenze mikroskopischer Auflösbarkeit stehenden Struktur Ein auch dimensional ultramikroskopisches Stadium ist vielfach — eben wegen dieser raschen Umwandlung — gar nicht zu beobachten, das Dispersionsmittel wird oft nur ganz schwach von dem System festgehalten, so daß es zuweilen nur mit Filterpapier fast vollkommen entfernt werden kann (Bariummalonat-Gele in Methylalkohol nach F Flade)²⁾ usw Es kann hier an dieser Stelle nicht näher auf die Beziehungen dieser „Pseudogallerten“ zu den „echten“ Gallerten eingegangen werden³⁾, indessen sollen bei der Häufigkeit des Auftretens auch solcher Systeme mit pseudogallertartigen

¹⁾ Siehe die Diskussion P P von Weimarn - R Zsigmondy, l c

²⁾ Daß hierfür nicht etwa nur die Leichtflüchtigkeit und Flüchtigkeit des Dispersionsmittels verantwortlich ist, zeigt das Verhalten analoger „echter“ Gallerten, z B des Kollodiums, in dem das Dispersionsmittel Äther-Alkohol ganz unvergleichlich viel fester gebunden ist

³⁾ Diese Tatsache des vorübergehenden, zuweilen „Bruchteile von Sekunden“ (E Hatschek) dauernden Auftretens von gallertartigen Zuständen rechtfertigt besonders deutlich die vielfach vertretene These des Verfassers, nach der die allgemeine Kolloidchemie eine Lehre von den kolloiden Zuständen ist, nicht jedoch eine Lehre von den Stoffen, die gelegentlich kolloide Zustände annehmen können Es wäre offenbar völlig unangebracht, z B das deutlich kristallisierende Bariummalonat deswegen ein „Kolloid“ zu nennen, weil es unter geeigneten Versuchsbedingungen vorübergehend im Zustand einer Gallerte aufzutreten vermag

Zuständen auch einige Bilder solcher Systeme gegeben werden. Es sei hervorgehoben, daß P. P. von Weimarn (1 c), daselbst weitere Arbeiten desselben Verfassers) zuerst Systeme dieser Art ultramikroskopisch untersucht hat. Besonders eingehend sind neuerdings Seifenlösungen von R. Zsigmondy und W. Bachmann (1 c) ultramikroskopisch studiert worden, auf Tafel VIII finden sich einige ausgewählte Ultraphotographien aus der genannten Arbeit dieser beiden Forscher. Zu ihrer Diskussion sei hinzugefügt, daß ganz allgemein der gallertartige Charakter solcher Systeme bei einem mittleren Dispersitätswerte der Strukturen, bei dem sich häufig auch noch stereometrische Besonderheiten wie „Netzstruktur“, „Verfilzung“ usw. erkennen lassen, am ausgeprägtesten erscheint (siehe den folgenden Abschnitt).

Sehr interessante ultramikroskopische Bilder ergeben kompliziertere, in der Regel koagulierte Gele, wie sie z. B. in den natürlichen und künstlichen Gespinnstfasern auftreten. Fig. 1 auf Tafel VII zeigt das Ultrabild von sogenannter Pauluseide (Zelluloseseide), Fig. 2 die Ultrastruktur der Viskoseseide (Xanthogenatseide). Fig. 41 (S. 165) zeigt endlich das Ultrabild der natürlichen Baumwolle. Die schonen Photographien sind von A. Herzog (1 c) aufgenommen worden. Die Bilder zeigen außerordentlich deutliche Ultramikronen, zum Teil in periodischer oder reihenformiger Anordnung. Eine große Anzahl analoger Bilder finden sich bei N. Gaidukow (1 c).

Von Wichtigkeit für die Deutung dieser Ultrastruktur ist nun die bereits oben (S. 122) erörterte Tatsache, daß es gemäß dem Fraunhofer-Babinetischen Theorem nicht möglich ist, rein ultramikroskopisch zu entscheiden, ob diese z. B. in koagulierten Gelen erscheinenden Ultramikronen optisch dichtere oder, physisch gesprochen, konzentriertere Gelteilchen darstellen, oder umgekehrt optisch dünnere oder verdünntere Stellen des Gels. Es ist mit andern Worten nicht möglich, nur durch ultramikroskopische Betrachtung festzustellen, ob diese Systeme eine körnige Struktur haben, analog etwa wie ein typisches konzentriertes Suspensoid, oder aber eine schaumige resp. wabige Struktur, bei der verdünntere Tropfchen eingebettet sind in ein physisch wie optisch dichteres Dispersionsmittel. Es ist also ausgeschlossen, nur auf Grund des Ultrabildes zwischen diesen zwei fundamental verschiedenen

Strukturformen zu unterscheiden, in beiden Fällen erscheint das Ultrabild körnig¹⁾

Fig. 41



Ultra-Mikrophotographie einer nat. Baumwollfaser nach A. Herzog

¹⁾ Das Hervorheben dieses Punktes erscheint besonders nötig darum, weil R. Zsigmondy und W. Bachmann (l. c.) aus den Ultrabildern emulsoider Systeme weitgehende Schlußfolgerungen unter Nichtberücksichtigung dieses Umstandes auf die Struktur der Gallerten gezogen haben. Dabei findet W. Bachmann (l. c.) merkwürdigerweise

Schließlich zeigt Tafel D noch die Ultrabilder von Komplexen emulsoider Substanzen, wie sie in den Biokolloiden des lebenden Plasmas, z. B. in Pflanzenzellen, auftreten. Es finden sich gleichzeitig auf der Tafel Abbildungen derselben Objekte bei normaler Hellfeldbeleuchtung, es ist u. a. von Interesse, das wesentlich größere Auflösungsvermögen der ultramikroskopischen Betrachtung zu beachten¹⁾

4. Ultramikroskopie von Zustandsänderungen.

Wie bereits hervorgehoben ist die Ultramikroskopie der Kolloide nicht nur ein mannigfaltiges Erscheinungsgebiet, sondern gleichzeitig auch eine Methode zum Studium mannigfaltiger kolloidchemischer Vorgänge, insbesondere also der kolloiden Zustandsänderungen. Es ergibt sich nun von selbst, daß eine ausführliche Schilderung der ultramikroskopischen Resultate dieser Prozesse erst dann von Vorteil resp. überhaupt verständlich wäre, wenn vorher eine genügend eingehende Darstellung der übrigen Eigentümlichkeiten dieser Zustandsänderungen gegeben und nachher eine Diskussion der Beziehungen zwischen diesen Änderungen und den sie begleitenden Ultrabildern vorgenommen

selber, daß ein Präparat mit mikroskopisch nachweisbarer „Wabenstruktur“ unter dem Ultramikroskop „bemerkenswerterweise mehr körnig als wabig aussieht“ (l. c. S. 155, vgl. auch Tafel XII). Diese plötzliche „Umwandlung“ ist allerdings nicht mehr bemerkenswert bei Berücksichtigung des Fraunhofer-Babinetischen Prinzips, welches letzteres durch den Bachmannschen Versuch gerade in eklatanter Weise demonstriert wird. Es ist sehr bemerkenswert und zeugt von der außerordentlichen Sorgfalt der Beobachtung, daß auch bei der mikroskopischen Beobachtung feinsten Strukturen O. Bütschli zu dem Schluß kam, daß „es bei der Kleinheit der Strukturen unmöglich ist, direkt zu entziffern, ob das beobachtete Netzbild einem Schaumgerüst oder einem Wabenwerk entspricht, das mikroskopische Bild muß, wie gesagt, bei der Kleinheit der Strukturen in beiden Fällen dasselbe sein“ (O. Bütschli, *Unters. u. mikr. Schaume*, Leipzig 1897, S. 140). Denn natürlich spielen bei solchen Strukturen die vom Fraunhofer-Babinetischen Prinzip regulierten Beugungserscheinungen auch schon mikroskopisch eine hervorragende Rolle.

¹⁾ Zur Erläuterung von Farbentafel D sei noch bemerkt, daß die Fig. 1—3 lebende Objekte in zweifacher Betrachtungsweise darstellen, während Fig. 4 A das Fluoreszenzbild einer molekulardispersen alkoholischen Chlorophyllosung, Fig. 4 B und C (ultramikroskopische) die Ultrabilder von durch Wasserzusatz kolloid resp. grobdispers entmischten Chlorophyllosungen zeigen.

14



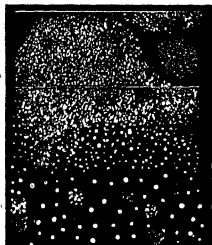
15



21



22



23



24



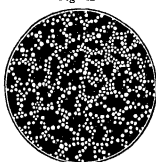
25

wurde. Eine solche vorbereitende Beschreibung z. B. der Koagulations- oder Gelatinierungsprozesse wurde aber weit über den Rahmen des Buches hinausgehen, und es können daher im folgenden nur einige ausgewählte Bilder und allgemeine ultramikroskopische Charakteristika kolloider Zustandsänderungen kurz skizziert werden. Im übrigen steht das systematische ultramikroskopische Studium der kolloiden Zustandsänderungen noch in den ersten Anfängen.

Die Koagulation eines Suspensoids, z. B. die Kochsalzfallung eines Goldsols, verläuft in der Regel unter dem Ultramikroskop so, daß zunächst die Brownsche Bewegung — je nach der Konzentration des Koagulators verschieden schnell — abnimmt, die Teilchen bewegen sich trager. Ihr Ultrabild wird größer resp. intensiver leuchtend. In konzentrierten Solen treten zuweilen „Anlagerungserscheinungen“ auf von der Art der in bestehender Figur 42 nach H. Siedentopf¹⁾ wiedergegebenen.

Häufig, jedoch keineswegs mit Notwendigkeit, beobachtet man auch ohne quantitative Bestimmungen (s. w. u.) eine Verminderung der Teilchenzahl, das Resultat der Agglomeration von Submikronen gleicher oder ähnlicher Größenordnung. In andern Fällen, besonders dann, wenn neben individuell erkennbaren größeren Ultramikronen Amikronen vorhanden sind und z. B. dem Ultrabild einen diffus erleuchteten Hintergrund geben, bleibt die Teilchenzahl ungefähr konstant. Nur klart sich nach dem Zusatz des Koagulators der Hintergrund auf, die vorhandenen Submikronen werden größer und heller auf Kosten eben dieser ultramikroskopischen Systemanteile, die größeren Ultramikronen dienen als „Koagulationskerne“ für die kleineren²⁾.

Fig. 42



Vorstadium der Koagulation
bei konzentrierten Goldsolen
nach H. Siedentopf

¹⁾ H. Siedentopf, Verh. d. physik. Ges. 1910, S. 25. — Ähnliche farbige Bilder bei koagulierenden Farbstoffgemischen siehe bei E. Raehlmann, Pflügers Arch. 112, 128 (1905).

²⁾ Siehe G. Wiegner, Koll.-Zeitschr. 8, 227 (1911), A. Galecki, ibid. 10, 169 (1912) usw.

Bei der Koagulation eines solvatisierten Emulsoids, z B einer Eiweißlösung, beobachtet man¹⁾ unter dem Ultramikroskop in der Regel zunächst eine deutliche Helligkeitszunahme des diffusen Ultrabildes, entsprechend der Verstärkung der makroskopischen Trübung. Dann tritt nach längerer Zeit oder bei genügend größerer Koagulationskonzentration eine Differenzierung des diffusen Bildes ein. In verdünnten weniger viskosen Kolloiden beobachtet man das Auftreten von Teilchen mit Brownscher Bewegung, die an Zahl und Größe zunehmen, an Beweglichkeit abnehmen und sich schließlich meist zu fetzenartigen „Flocken“ zusammensetzen. In konzentrierteren solvatisierten Emulsoiden ist die Helligkeitszunahme bei der Koagulation oft so stark, daß die subjektive Beobachtung lastig wird. Es entstehen verschieden deutlich strukturierte Systeme, die bekanntlich auch mikroskopisch in wabige, maschige, netzartige, kornige usw. Gebilde differenziert werden können²⁾.

Von andern für solvatisierte Emulsoiden charakteristischen Zustandsänderungen sind speziell die spontanen Gelatinierungsvorgänge ultramikroskopisch näher untersucht worden (W. Menz, W. Bachmann, i. c.). In den für diese Zwecke vorwiegend geeigneten tunlichst verdünnten Lösungen z B von Gelatine kann man im Laufe der Zeit resp. bei Abkühlung folgende ultramikroskopische Stadien der Gelatinierung unterscheiden: Diffuser amikroskopischer Lichtkegel, Flimmerbewegung, die sich allmählich auflöst in ein Gewimmel von Submikronen mit fortschreitender, „translatorischer“ Brownscher Bewegung, Abnahme der Brownschen Bewegung, „Zitterbewegung“ resp. Kryptokinese (J. Amann)³⁾, Aufhören der Bewegung, differenzierte Gallerte mit ruhenden Gallertelementen (siehe den vorigen Abschnitt)⁴⁾. Als wesentlicher Umstand ist hierbei die regelmäßige Zunahme der optischen Heterogenität beim

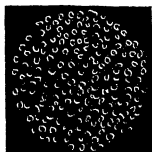
¹⁾ Obige allgemeine Schilderung entspricht eigenen Beobachtungen.

²⁾ Siehe über diese Strukturen S. 171 ff.

³⁾ J. Amann, Koll.-Ztschr. 8, 11 (1911).

⁴⁾ Diese Schilderung entspricht durchaus der vom Vert. bereits 1909 (Grundr. 1. Aufl. S. 348) kurz gegebenen theoretischen Voraussage.

Fig 43



A



B



C



D



E

Spontane Zustandsänderungen einer Kalium-stereat-Gallerte
nach R Zsigmondy und W Bachmann, nach ultramikro-
skopischen Beobachtungen

Gelatинieren hervorzuheben. Auf Tafel IV und V sind entsprechende Ultrabilder wiedergegeben worden¹⁾

Von weiteren Zustandsänderungen solvatisierter Kolloide wurde bereits der „Umschlag“ der Kieselsauregallerten oben besprochen und verbildlicht (siehe Tafel VI). Auf Tafel IV Fig. 3 und 4 ist weiterhin der interessante Befund ultramikroskopisch veranschaulicht, gemäß dem ein Emulsoid bei gleicher Konzentration eine ganz verschiedene Struktur besitzen kann, z. B. je nach der Konzentration der Ausgangslosung, durch deren Verdünnung es hergestellt wird. Das aus dem konzentrierteren Ausgangssystem hergestellte Kolloid behält dessen grobere Struktur noch lange bei (Hysteresis).

Endlich lassen sich noch mannigfaltige komplexe Zustandsänderungen ultramikroskopisch beobachten bei den spontanen Dispersitätsvergrößerungen, Desolvationen, Strukturveränderungen und Kristallisationen, welche die oben als „Pseudogalleiten“ bezeichneten Systeme durchmachen. So zeigt Textfigur 43 nach R. Zsigmondy und W. Bachmann^{1 c} den spontanen Erstarrungsvergung (die Gelatinierung) von Kaliumstearatlosungen. Vorausgeht das Auftreten kleinster und kleiner isolierter Ultramikronen, in lebhaftester flimmernder Brownscher Bewegung. Durch ihre Aggregation entstehen immer noch isolierte kleine „Flockchen“, die ihrerseits zu kleinen „gekrümmten Fädchen“ auswachsen, dies ist das Stadium, bei dem die Figurensreihe 43 beginnt (Figur A). Diese Fädchen wachsen und legen sich zusammen (Fig. B und Fig. C), allmählich ein immer deutlicheres „Maschen“- und „Netzwerk“ bildend. Die Netzmaschen verstärken sich

¹⁾ Die Angabe von Wo. Pauli (Fortschritte der Naturw. Forschung, 4, 265, 1912), gemäß welcher die ultramikroskopischen Untersuchungen „einen strukturellen Unterschied von flüssiger und starrer Gelatine nicht erkennen lassen“, ist also insofern nicht zutreffend, als unzweifelhaft jede bisher ultramikroskopisch beobachtete Gallerte ausgesprochener heterogen erschienen ist als ihr flüssiges Ausgangssystem, abgesehen vom Aufhören der Brownschen Bewegung in den erstarrten Systemen usw. Der Umstand, daß die ultramikroskopische Beobachtung a priori überhaupt nicht imstande ist, zwischen der von Wo. Pauli auch für Gallerten angenommenen „freien“ oder „körnigen“ Struktur (entsprechend der in Solen anzunehmenden Beschaffenheit) und einer Waben- oder Netzstruktur zu entscheiden, ist dabei Wo. Pauli jedenfalls entgangen (s. w. unten im Text).

anscheinend, indem sich viele Faden langsserts aneinanderlegen (Fig D)¹⁾ Ungefähr in diesem Stadium hat das System den Zustand erreicht, in dem seine Gallerteigenschaften am ausgeprägtesten sind In einem noch späteren Stadium wandeln sich die „Netz“- oder vielleicht auch „Waben“-Wände um in deutliche mikroskopische Kristalle (Fig E) unter fast völligem Verlust der Gallerteigentümlichkeiten, es entsteht ein grob-dispenser Kristallbrei

Bezüglich des Gebrauchs ultramikroskopischer Methoden zum Studium feinsten Niederschlagsreaktionen, u a auch zu analytischen Zwecken, vgl die Arbeiten von W Biltz und W Gahl²⁾, W Bottger³⁾ usw

5. Anhang Mikroskopische Untersuchungen von Gallerten usw

Es ist mehrfach hervorgehoben worden, daß das eigentliche Gebiet kolloider Dispersionen nicht mehr mikroskopisch zugänglich ist, da definitionsgemäß die Dimensionsgrenze kolloider Teilchen an der Leistungsgrenze des Mikroskops beginnt Aus dieser offenkundig willkürlichen Festsetzung ergibt sich natürlich nicht ein Fehlen etwa von Übergangssystemen zwischen mikro- und ultramikroskopisch differenzierbaren Dispersoiden, ebensowenig, wie etwa die ultramikroskopische Bilderzeugung nur auf Objekte unter Lichtwellenlänge, nicht aber auf größere anwendbar ist Ebenso selbstverständlich wie die Tatsache der Existenz von Übergangssystemen zwischen mikro- und ultramikroskopisch heterogenen Systemen ist aber auch die Folgerung, daß auch aus den Eigenschaften mikroskopisch differenzierbarer Systeme extrapoliert werden kann auf die Beschaffenheit solcher Gebilde, die z B gerade an der Grenze zwischen mikro- und ultramikroskopischer Erkennbarkeit stehen Der Kolloidchemiker braucht sich z B nur daran zu erinnern, in wie vielfacher Hinsicht aus dem Verhalten grober Suspensionen auch auf die Eigenschaften suspensoider Kolloide extrapoliert werden kann,

¹⁾ Es sei bemerkt, daß bei noch weiterer Ausfüllung der „Netzmaschen“ nach allen drei Richtungen des Raumes und entsprechend immer weitergehender Einengung des Dispersionsmittels stereometrisch notwendig eine „Wabenstruktur“ entsteht

²⁾ W Biltz und W Gahl, Nachr Ak Wiss Göttingen 1904, S 300

³⁾ W Bottger, Chem Ztg 1912, 1097

man denke an das Verhalten von Viskosität, Oberflächenspannung, Elektrophorese, Koagulierbarkeit usw. Es besteht kein Zweifel, daß bei der Kontinuität der Veränderungen, welche disperse Systeme bei stetiger Variation des Dispersitätsgrades durchmachen, auch speziell aus dem Verhalten mikroskopisch differenzierbarer Kolloidsysteme vorsichtige Extrapolationen auf das Verhalten verwandter ultra- oder amikroskopischer Systeme berechtigt sind. Zum mindesten hat sich die Fruchtbarkeit dieser Kontinuitätsvorstellungen, wie sie wohl vom Verfasser zuerst 1907 hervorgehoben und in der Folge immer wieder in den Mittelpunkt kolloidchemischer Betrachtung gestellt wurden, auch in andern kolloidchemischen Fragen deutlich erwiesen, wie z. B. die Arbeiten von The Svedberg, S. Odén u. a. zeigen.

Es kommt nun hinzu, daß speziell die solvatisierten Kolloide ganz besonders in ihren grober dispersen Zuständen als Gallerten, Gele, Niederschläge usw. seit langerer Zeit in überaus eingehender und mannigfaltiger Weise mikroskopisch untersucht worden sind. Es sind vorwiegend die Biologen, die bei ihren Plasmastudien zwangsläufig auch auf die mikroskopische Untersuchung unorganisierter analoger Kolloidsysteme geführt wurden. In erster Linie ist hier O. Butschli zu nennen, der in meisterhaften Arbeiten wohl das Maximum gegeben hat von dem, was die mikroskopische Differenzierung gallertartiger Systeme usw. heute ermöglichen kann¹⁾, ferner A. Mayer²⁾, A. Fischer³⁾, G. Quincke⁴⁾, W. B. Hardy⁵⁾.

¹⁾ Siehe insbesondere das Hauptwerk *Untersuchungen über Strukturen*, Leipzig 1898, mit Atlas, in welchem die bis zu diesem Zeitpunkt ausgeführten Arbeiten zusammengefaßt sind, von neueren Arbeiten speziell Unters. u. Mikrostruktur künstl. u. nat. Kieselgallerten, Heidelberg 1900, *Archiv f. Entwicklungsmechanik* 11, 499, 1901 (wichtige kritische Erörterung gegnerischer Ansichten), *Sitzber. Ak. Wiss. München*, 33, 215 (1903) usw., weitere Literatur in den zit. Schriften.

²⁾ A. Mayer, *Unters. über Stärkekörner*, Jena 1895, siehe auch die neueste Arbeit *koll. Beitr.* 5, 1 (1913).

³⁾ A. Fischer, *Fixierung, Färbung und Bau des Protoplasmas*, Jena 1899.

⁴⁾ G. Quincke, *Verh. d. Heidelberger Nat. Ver.* N. F. 7, 97 (1901), *Ann. d. Physik* (4) 7, 57, 631, 701 (1902), (4) 10, 478, 673 (1903), 11, 1100 (1903), 12, 1165 (1903).

⁵⁾ W. B. Hardy, *Journ. of Physiology* 24, 158 (1899).

Es ist völlig unmöglich, im Rahmen des vorliegenden Buches auch nur eine annähernde Übersicht dieser ungemein mannigfaltigen Resultate mikroskopischer Untersuchungen gallertartiger Systeme zu geben, nur einige charakteristische Beispiele können bildlich vorgeführt werden. Die Bedeutung der nachstehenden Figuren ergibt sich aus ihren Unterschriften, so daß auf eine nähere Diskussion derselben verzichtet werden kann. Von Interesse erscheint ein gelegentlicher Vergleich mit den früher gegebenen Ultrabildein.

Allgemein ist nun von den genannten Forschern gezeigt worden, daß bereits das Mikroskop in einer großen Anzahl makroskopisch klarer oder nur leicht getrubter Systeme feine periodische Heterogenitäten aufzudecken vermag. Die Verbreitung solcher periodischer Strukturen ist besonders nach den Untersuchungen von O. Butschli derartig groß, die Dimensionen der beobachteten Strukturen variieren so stark und nehmen insbesondere so vollkommen stetig ab bis zu mikroskopisch nicht mehr zugänglichen Werten, daß man, wie Butschli, mit Recht schließen kann, daß „in zahlreichen Fällen scheinbar homogene oder unstrukturierte Körper tatsächlich nicht homogen sind, sondern nur eine so feine Struktur besitzen, daß sie mikroskopisch nicht erkennbar ist“ (O. Butschli, 1900, S. 310). In der Tat sind, wie die Figuren (auf Tafel X) zeigen, solche mikroskopische Strukturen auch an Kristallen chemischer Verbindungen sowie an Sphärokristallen von Elementen (Schwefelglobuliten) deutlich nachweisbar. Dieser speziell von O. Butschli und G. Quincke geführte Nachweis der bereits mikroskopischen Heterogenität einer überraschend großen Anzahl von festen Stoffen und speziell Kolloiden¹⁾ ist jedenfalls das wichtigste Resultat

¹⁾ Dem Verfasser sind natürlich die mannigfaltigen Einwände bekannt, die auf Grund der wellentheoretischen Abbildungslehre von E. Abbe in bezug auf die „Objekt-Unähnlichkeit“ der von O. Butschli beobachteten Strukturen erhoben worden sind. Es sei mit allem Nachdruck hervorgehoben, daß gar nicht die speziellen stereometrischen Deutungen der beobachteten Heterogenität (Waben, Netze usw.) das Wesentliche der Butschlischen Forschungen darstellen, sondern die von jeder Theorie unabhängige experimentelle Feststellung der optischen periodischen Inhomogenität zahlreicher Gebilde, gleichgültig, welche stereometrische Beschaffenheit die der optischen zugrunde lie-

dieser z T außerordentlich muhevollen Untersuchungen, es ist auch dasjenige, welches in der Folge am wenigsten angezweifelt wurde. Betrachtliche Meinungsverschiedenheiten bestehen indessen in bezug auf die physikalische Deutung dieser Strukturen. Es sind die verschiedensten physikalischen Arten von Strukturformen beobachtet worden. Man spricht von „offenen“, „geschlossenen“ Strukturen, von „Waben“, „Netzen“, „Maschen“, „Schaumen“, „Kammern“, „Tropfen“, „Globuliten“, „Kornern“, „Flocken“ usw. Es ist unmöglich, hier auf diese verschiedenen Strukturtypen einzugehen, ihre Verbreitung, Entstehung usw. zu untersuchen. Beifolgende Figuren und Tafeln zeigen eine Anzahl solcher mikroskopischer periodischer Strukturen, ihre nähere Diskussion wurde weit über den Rahmen des Buches hinausgehen.

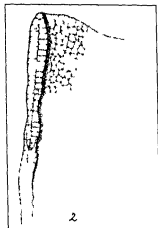
Es ist nun von wesentlichem Interesse, daß manche normalerweise klare Gallerten, wie etwa die von Gelatine oder Kieselsäure, sich mikroskopisch nicht auflösen lassen, wohl aber dies gestatten, falls man sie mit einem wasserentziehenden oder koagulierenden Mittel behandelt. Der Grund für dieses bemerkenswerte Verhalten liegt nach der Ansicht von O Butschli, der sich die heutige kolloidchemische Erfahrung wohl anschließen kann, daran, daß bei diesen stark solvatisierten Dispersoiden der Brechungsunterschied der zwei Phasen unter den gewöhnlichen Umständen nicht genügend groß ist. Mit O Butschli nimmt u a auch der Verfasser in Gallerten das Vorhandensein einer Heterogenität an, die entweder an der Grenze oder schon selbst im mikroskopischen Dimensionsgebiete liegt. Es entspricht nicht dem Plane des vorliegenden Buches, auf die Berechtigung dieser Konsequenz näher einzugehen¹⁾, sowie die zahlreichen insbesondere von O Butschli und W B Hardy erbrachten experimentellen Hinweise für die Richtigkeit dieser Folgerung hier anzuführen. Als Gegner dieser Auffassung, welche das Vorhandensein einer

gende physische Heterogenität besitzt. O Butschli, G Quincke usw. lieferten den experimentellen Nachweis des Vorhandenseins von allgemein verbreiteten Strukturen verschiedener Art, im Gegensatz z B zu den vorwiegend spekulativ genommenen Strukturbildern eines Nägeli usw.

¹⁾ Eine zusammenfassende Darstellung siehe bei Wo Ostwald, Grundriß, 1 Aufl 1909, S 348 ff.

Struktur ausschließlich als ein sekundäres Resultat von „Gerinnungen“ usw. ansehen, seien insbesondere A. Fischer und Wo. Pauli¹⁾, in neuerer Zeit zum Teil auch R. Zsigmondy und W. Bachmann, genannt. Hierzu sei hervorgehoben, daß einerseits auch die „Koagulationsprodukte“ kolloider Systeme zweifellos von großem Interesse und von Bedeutung waren für die Erkenntnis ihrer nicht koagulierten Zustände, und daß andererseits die neuere Kolloidchemie ihr Augenmerk immer mehr

Fig. 44



Wabenstruktur einer Membran aus gefrorener Lösung von Weizenstärke nach O. Butschli

auf sog. „innere Zustandsänderungen“ zu richten versteht, d. h. auf solche Variationen speziell des Dispersitätsgrades, die sich ungefähr in dem Gebiet der kolloiden Dimensionen abspielen. An der untern Grenze solcher innerer Zustandsänderungen verlaufen aber gerade die Vorgänge z. B. der optischen Differenzierung von Gallerten durch vorsichtige Verwendung dehydratisierender Mittel usw. Wie geringfügig resp. optisch überhaupt nicht feststellbar gelegentlich die dabei auftretenden Unterschiede sein können, zeigt Tafel XI (nach O. Butschli). In den oberen 2 Figuren sind zwei lebende

¹⁾ Siehe die neueste zusammenfassende Darstellung dieses Autors in Fortschritte d. Naturw. 4, 223 (1912)

Algenfaden photographiert, die eine prachtvolle Wabenstruktur zeigen, in der dritten, untern Figur ist ein gleicher Faden abgebildet, der durch Uberosmiumsaure abgetötet und dabei „fixiert“ wurde. Außer einer geringfügigen Verstärkung der Struktur im letzten Bild ist keinerlei wesentlicher Unterschied zwischen den drei Bildern festzustellen.

Nun auf folgende Punkte sei in bezug auf die Streitfrage nach der mikroskopischen Struktur „natürlicher“ Gallerten kurz hingewiesen.

Am unverständlichsten erscheint dem Verfasser der Einwand, daß die Butschlischen Gerinnungspräparate „künstliche“ Strukturen zeigten im Gegensatz offenbar zu der von einigen Autoren angenommenen „natürlichen“ Strukturlosigkeit der Gallerten. Dem Verfasser kommen die einen Präparate so „natürlich“ vor wie die andern. Die Unangemessenheit dieses Gesichtspunktes wurde vermutlich ganz besonders drastisch dargetan werden durch die Untersuchung der milchweißen Gelatinegallerten, welche eine nach Ch. Dreyer demineralisierte Gelatine ergibt (siehe oben S. 30). Es ist außerordentlich wahrscheinlich, daß diese gewissermaßen noch natürlichere Gelatine dieselben Strukturen zeigen würde wie eine z. B. durch Alkohol „künstlich“ strukturierte. Der Verfasser kann weiterhin nicht die auch in neuester Zeit noch vertretene Meinung von Wo. Pauli teilen, gemäß der die Butschlische Ansicht von einer ausgesprochenen Heterogenität der Gallerten „scharf gegenüber“ der Ansicht Wo. Paulis steht, gemäß der Gallerten ebenso homogen resp. in struktureller Beziehung genau so beschaffen waren wie die nicht gelatinisierten Systeme. Die frühere Auffassung Wo. Paulis, nach welcher Gallerten ebenso wie ihre Sole homogene Systeme sind, ist von diesem Forscher vermutlich aufgegeben worden angesichts der neueren Entwicklung der Kolloidchemie, die u. a. zu einer teilweisen Emanzipation vom Phasenbegriff durch die Erweiterung zu einer Lehre von den dispersen Systemen geführt hat¹⁾. Es handelt sich also vielmehr zunächst darum, festzustellen, ob Sole und Gallerten speziell in bezug auf den Dispersitätsgrad, sowie in bezug auf den Solvationsgrad wesentliche Verschiedenheiten aufweisen. Die im vorigen Abschnitt geschilderten ultramikroskopischen Untersuchungen zeigen nun zweifellos eine Vergröberung des Dispersitätsgrades bei der Gelatinierung²⁾, und ebenfalls kann man mit beträchtlicher Sicherheit auf eine Wasserverschiebung in dem Sinne schließen, daß die während der Gelatinierung entstehenden und zu-

¹⁾ Siehe hierzu Wo. Ostwald, Die neuere Entwicklung der Kolloidchemie, Dresden 1912.

²⁾ Wo. Pauli l. c. 1912 zieht in nicht recht verständlicher Weise gerade den entgegengesetzten Schluß auf keinen strukturellen Unterschied zwischen flüssiger und starrer Gallerte.

sammentretenden lichtstarken Teilchen wasserarmer sind als im amikroskopischen flüssigen Stadium. In der Tat demonstriert das ganze ultramikroskopische Bild, beginnend mit dem plötzlichen Auftreten freibeweglicher „flimmernder“ Teilchen usw., in deutlichster Weise das Stattfinden einer durchgreifenden Strukturänderung während der Gallertbildung. Es entsprechen dabei diese ultramikroskopischen Bilder der Gelatinierung „reiner“ Gallerten auf das auffälligste den mikroskopischen Vorgängen wie sie W. B. Hardy (l. c.) bei mit Alkohol versetzten „fixierten“ Gelatinelosungen hat wahrnehmen können. In beiden Fällen entstehen zunächst freie Tropfen in Brownscher Bewegung, die unter Vergrößerung und Aufgabe der Beweglichkeit sich zu größeren „sekundären“ Strukturelementen zusammenlagern. (Auf diese weitgehende Übereinstimmung zwischen Mikro- und Ultramikroskopie der Gelatinierung sind W. Menz und W. Bachmann (l. c.) anscheinend nicht aufmerksam geworden.)

Dem gegenüber scheint aus mehreren Gründen die Frage durchaus sekundär, wie groß die bei dieser Gallertbildung entstehenden Strukturelemente sind und speziell ob sie die Butschli'schen mikroskopischen Dimensionen erreichen. Denn einerseits erscheint es zweifellos, daß die ultramikroskopischen deutlich erkennbaren Gallerteilelemente, z. B. einer Gelatinegallerte, je nach den Versuchsbedingungen auch die von Butschli geforderten, an der mikroskopischen Sichtbarkeitsgrenze liegenden Werte erreichen können (speziell z. B. bei der Dheré'schen Gelatine³⁾). So findet selbst W. Bachmann (l. c.), der sich durchaus nicht den Butschli'schen Folgerungen glaubt anschließen zu können, bei der Gelatinierung einer 1%igen reinen Gelatinelösung „Schließlich bemerkte man, daß die Submikronen sich zu einem zusammenhängenden Gefüge zusammenschlossen — Mit der Zeit wird nun die Differenzierung des Submikronengefüges immer deutlicher, so daß es scheint, als näherten sich die Submikronen der Auflösungs-grenze des Mikroskops. Bald hat man auch den Eindruck, daß viele der in Bildung begriffenen Gallerteilelemente bereits mikroskopische Dimensionen erreicht haben“ (l. c. S. 144). Auf der andern Seite aber ist die von O. Butschli geschätzte Größe, z. B. von $0,7 \mu$ für das Gallerteilelement, ganz und gar nicht die minimale von diesem Forscher angenommene Dimension. Der genannte Forscher hat keineswegs gerade diese Größenordnung seiner Strukturelemente als wesentlich für den gallertartigen Zustand angesehen. Er betont vielmehr wiederholt, daß die angeführten Maße nur die äußersten Resultate der mikroskopischen Methode darstellen¹⁾, und daß durchaus

¹⁾ Es braucht wohl kaum besonders betont zu werden, wie außerordentlich interessant eine ultra- und mikroskopische Untersuchung der Dheré'schen Gelatine wäre.

²⁾ „Nur möge hervorgehoben werden, daß, als ich 1892 den Durchmesser der Waben auf durchschnittlich $\frac{1}{2}-1 \mu$ angab, ich

kleinere Strukturelemente möglich waren. Darauf, daß über den speziellen Typ der Gallertstruktur (speziell „Waben“ und „Körner“) weder auf ultramikroskopischem noch bei sehr feinen Strukturen auf mikroskopischem Wege entschieden werden kann, ist bereits oben hingewiesen worden.

Modifiziert man also die Paulische Auffassung des gallertartigen Zustandes zu der allgemeineren, daß vollkommen stetige Übergangserscheinungen zwischen grobdispersen (z. B. koagulierten), typisch gallertartigen und flüssigen solvatisierten Kolloiden bestehen, — und hebt man auf der andern Seite die gewöhnlich nicht beachtete Tatsache hervor, daß Bütschli durchaus auch amikroskopische Gallerteilelemente für möglich gehalten hat, so besteht tatsächlich kein Gegensatz mehr zwischen beiderlei Auffassungen. Freilich muß dann die Paulische Ansicht nach der physikalischen Seite noch vervollständigt werden, da aus dem von Wo Pauli fast allein herangezogenen Moment der Hydratation schwerlich die mannigfaltigen physikalischen Besonderheiten der Gallerten (z. B. ihre mechanischen Eigenschaften einschließlich Hysterese, das Verhalten gegenüber diffundierenden Stoffen je nach Konzentration und Abkühlungsgeschwindigkeit, der ganze zeitliche Verlauf des Gelatinierungsprozesses einschließlich der spontanen Abscheidung des Dispersionsmittels Syncreisis, die Quellbarkeit von Gelatine, nicht aber von Kieselsäure usw.) deduziert werden können.

Auch die von W. Bachmann und R. Zsigmondy (l. c.) auf Grund ihrer ultramikroskopischen Befunde gezogenen Schlußfolgerungen stehen keineswegs in dem Gegensatz zu der Bütschlischen Auffassung, in welchen die Forscher sie stellen. Der Befund, daß die groberen, „sekundären“ oder Bütschlischen Strukturelemente zusammengesetzt sind aus noch kleineren „primären“ eventuell amikroskopischen Teilchen, ist nicht nur durchaus vereinbar mit den Bütschlischen Anschauungen, sondern ist von ihm selbst theoretisch angenommen worden. „Es steht natürlich frei, eine Porosität der Wände anzunehmen, wobei aber zu beachten ist, daß selbst die stärksten Vergrößerungen davon vorerst nichts zeigen. Man könnte sich sogar diese Porosität entstanden denken durch einen Aufbau der Wände aus feinsten Globuliten.“ (O. Bütschli, 1896) (Warum dabei die Zsigmondy-Bachmannschen ultramikroskopischen Elemente die „wahren“ Strukturelemente resp. „wahrer“ sein sollen als die Bütschlischen mikroskopischen, ist dem Verfasser allerdings nicht einleuchtend.) Auch der von den genannten Forschern konstruierte Gegensatz zwischen den Anschauungen von C. Nageli und O. Bütschli ist irrtümlich, da sich Bütschli in früheren Schriften ausgesprochener Gegensatz zu C. Nageli nur auf dessen ältere, nicht aber auf seine endgültige Meinung bezog, in seinen späteren Arbeiten findet O. Bütschli sogar „eine bemerkenswerte Übereinstimmung“ seiner Ansichten

damit keineswegs denselben nach unten und oben bestimmt limitieren wollte“ (O. Bütschli, 1901, S. 515).

mit denen von C Nageli — Es soll mit den voranstehenden Bemerkungen selbstverständlich nicht eine irgendwie vollständige Diskussion der Theorien des gallertartigen Zustandes, sondern nur eine Anzahl neuer Momente zu der behandelten Frage gegeben werden, zu dem Zwecke, insbesondere die Bedeutung der mikroskopischen Befunde an Gallerten und verwandten Gebilden auch für das Wesen der definitionsgemäß ultramikroskopischen Kolloide zu betonen. Es sei noch hervorgehoben, daß es vermutlich eine ganze Anzahl verschieden konstruierter Gallerten gibt, von denen z. B. Gelatine das eine Extrem, Kieselsäure ein Zwischengebild und Seifen resp. „Kristallgallerten“ das andere Extrem darstellen. Wie auch R. Zsigmondy und W. Bachmann hervorhoben, ist es durchaus notwendig, diesen Verschiedenheiten bei einer allgemeinen Theorie des gallertartigen Zustandes Rechnung zu tragen. Hinzugefügt sei, daß nicht nur verschiedene chemische Spezies von Gallerten, sondern mit großer Wahrscheinlichkeit einfach verschieden konzentrierte und verschieden alte Gallerten ein und desselben Kolloids gelegentlich fundamentale Unterschiede in ihrem strukturellen Aufbau zeigen werden.

6. Ultramikroskopie kritischer Flüssigkeitsgemische und kristallinischer Flüssigkeiten

Vom Verfasser ist seit 1907 mehrfach auf die sehr enge Verwandtschaft zwischen kritischen Flüssigkeitsgemischen und emulsoiden Kolloiden hingewiesen worden, so daß auch die Frage nach der Ultramikroskopie dieser Systeme von Interesse erscheint. Das Interesse an einer eventuellen ultramikroskopischen Auflösbarkeit der kritischen Trübungen ist um so größer, weil die heterogene resp. allgemein disperse Beschaffenheit dieser Systeme, die ihre Zusammensetzung entsprechend dem Schema $F_1 + F_2$, von einigen Forschern als den Gesetzen des Gleichgewichts und der Thermodynamik widersprechend gezeugnet wurde, wobei wie gewöhnlich übersehen wurde, daß das Vorhandensein eines überaus großen Betrages von Oberflächenenergie in diesen Systemen eine ganz spezielle, von der üblichen abweichende Gleichgewichtstheoretische und thermodynamische Behandlung notwendig macht. Die allgemeine Einreihung dieser kritischen Flüssigkeitsgemische unter die dispersen Systeme, wie sie der Verfasser seit 1907 vertreten hat, beseitigt das ganze Problem Heterogenität oder Homogenität. Denn es kommt nur auf die Anzahl und die Auswahl der Eigenschaften an, deren sprungweise Änderung man zu dem Begriff z. B. der physischen Heterogenität zusammenfaßt, um ein

und dasselbe System sowohl als homogen oder auch als heterogen charakterisieren zu können. Aus mehr psychologischen als erscheinungsgemäßen Gründen pflegt man speziell aus der optischen Diskontinuität auf die gleichzeitige Diskontinuität auch anderer physikalischer Eigenschaften z. B. der Masse zu schließen und aus der optischen Diskontinuität auf eine sog. „körperliche“ oder physische zu schließen. Daß dies oft willkürlich und keineswegs immer zutreffend ist, beweisen z. B. die sogenannten Linienspektren, in denen einer Diskontinuität optischer Größen keineswegs eine physische Heterogenität im gewöhnlichen Sinne des Wortes entspricht. Umgekehrt ist z. B. von M. von Smoluchowski aus der primären Annahme von dispersen Variationen der Dichte im kritischen Gebiete auch auf eine optische Diskontinuität geschlossen, und umgekehrt aus diesen Dichtedifferenzen die optischen Erscheinungen erklärt worden usw.¹⁾

Die erste ultramikroskopische Untersuchung kritischer Flüssigkeitsgemische von Chr. Fuchtbauer²⁾ mit dem Spaltultramikroskop ergab nur einen intensiven undifferenzierten Lichtkegel. Wie dieser Forscher sehr richtig hervorhebt, kann hieraus nicht geschlossen werden, daß die Teilchen unterhalb der ultramikroskopischen Sichtbarkeitsgrenze liegen, sondern nur, daß die Teilchen anscheinend enger zusammenliegen als etwa $\frac{1}{10}$ Lichtwellenlänge. Neuere Untersuchungen von W. von Lepkowski³⁾ mit dem ca. 20mal lichtstärkeren Kardiodultramikroskop an kritischen Amylen-Anilinalgemischen (kritische Temperatur 145—142° bei ca. 46 Mol. Anilin) haben indessen (wenigstens für den genannten Fall) den Lichtkegel auch zu differenzieren vermocht. Nähert man sich z. B. der kritischen Temperatur von oben herab durch Abkühlung, so sieht man schon beträchtlich vor Erreichung des kritischen Punktes ein graues diffuses Feld mit heller Mitte. Je weiter die Abkühlung fortschreitet, um so heller wird die Mittelzone, und bei einem bestimmten Punkt, nahe vor dem kritischen, erscheint das Gesichtsfeld auf einmal als eine nicht mehr ruhige, sondern lebhaft bewegte, flimmernde Masse, in der jedoch noch keine getrennten Partikel zu sehen

¹⁾ Siehe hierzu W. Ostwald, *Ann. d. Physik* 38, 848 (1911).

²⁾ Chr. Fuchtbauer, *Z. f. physik. Chem.* 48, 552 (1904).

³⁾ W. von Lepkowski, *Z. f. physik. Chem.* 75, 608 (1910).

sind. Das Flimmern wird immer intensiver, man erkennt, wie die Submikronen, obschon sie nicht von scharfen Konturen gegeneinander abgegrenzt sind, mit kolossaler Geschwindigkeit sich bewegen und gegeneinander stoßen. Dies Bild entspricht dem kritischen Punkt, denn unmittelbar darauf treten plötzlich große lichtstarke Teilchen, die zu leuchtenden Kreisen auswachsen, hervor. Dies sind die Tropfchen, welche dem System nach Überschreitung des kritischen Punktes die milchartige Trübung erteilen¹⁾. — Beim Wiedererwärmen treten analoge Erscheinungen in umgekehrter Reihenfolge auf.

Sehr merkwürdige Erscheinungen an Flüssigkeitsgemischen, die sich nicht im kritischen Gebiet befinden, hat sodann J. R. Carracido²⁾ beobachtet. Er fand, daß Gemische von Glycerin und Wasser bei bestimmten mittleren Konzentrationen (ca. 50—90% Glycerin) ultramikroskopisch heterogen waren, und zwar nahm die Zahl der beobachteten Teilchen ab sowohl bei hohen als auch bei niederen Gehalten an Glycerin. Wurde es sich um zufällige Staubteilchen handeln, so wäre nicht recht einzusehen, warum die genannte merkwürdige Konzentrationsfunktion der optischen Heterogenität auftraten sollte. Wohl aber ergeben sich ganz bemerkenswerte Folgerungen von vielleicht sehr wesentlicher Tragweite, falls man berücksichtigt, daß bei den genannten mittleren Konzentrationen bei Flüssigkeitsgemischen sehr häufig auch Anomalien anderer physikalischer Eigenschaften, z. B. der innern Reibung, der Oberflächenspannung, der Kompressibilität usw. auftreten. Dies gilt speziell für die Mischungen von Alkoholen mit Wasser, zu denen ja auch Glycerin gehört, eine Viskositätsuntersuchung speziell des Gemisches Glycerin—Wasser hat der Verfasser in der Literatur allerdings nicht finden können³⁾. Eine eingehendere ultramikroskopische wie parallele viskosimetrische Untersuchung dieser und analoger Fälle wäre offenbar von allergrößtem Interesse für unsere Kenntnis des „mole-

¹⁾ Als besonders bemerkenswert ist, wie schon W. Bachmann bemerkt, die weitgehende Analogie zwischen diesen Entmischungsvorgängen und der Ultramikroskopie der Gelatinierung hervorzuheben (siehe S. 168, ferner Grundr. 1. Aufl. 1909, S. 348).

²⁾ J. R. Carracido, siehe Ref. in Chem. Ztg. 82, 711 (1908).

³⁾ Siehe die Zusammenstellung der Viskositätsanomalien binärer Flüssigkeitsgemische bei R. Kassel, Diss. Leipzig 1910.

kularen Baus“ solcher Flüssigkeitsgemische. Die auffallige Parallelität zwischen Viskosität, optischer und physischer Heterogenität, welche wir sowohl bei kritischen Flüssigkeitsgemischen als auch emulsoiden Kolloiden (übrigens auch bei kristallinen Flüssigkeiten, siehe weiter unten) tatsächlich schon kennen (siehe Grundr. 3 Aufl. S. 220, ferner Koll.-Zeitschr. 12, 213 (1913) usw.), legt den Gedanken nahe, daß die molekulare Assoziation in derartigen Flüssigkeitsgemischen solche Werte erreichen kann, daß auch eine optische und physische Diskontinuität auftritt. Übrigens wäre hier auch eine quantitative Bestimmung des Tyndallichtes solcher Mischungen zu empfehlen¹⁾.

Ganz analoge Erwägungen wie die oben angedeuteten über die disperse Beschaffenheit kritischer Flüssigkeitsgemische gelten auch für die kristallinen Flüssigkeiten. Auch hier ist die bekannte Streitfrage homogen oder heterogen gegenstandslos, da es ganz darauf ankommt, welche Diskontinuitäten man zum Begriff der Heterogenität zusammenfassen will²⁾. Die ersten ultramikroskopischen Untersuchungen kristallinischer Flüssigkeiten hat wohl P. P. von Weimarn³⁾ angestellt. Mit einem Platten-Ultrakondensor von C. Reichert untersuchte er Para-Azooxyanisol und Cholesterylpropionat während des Auftretens der flüssig kristallinen Phase beim Abkühlen. Speziell das letztere Präparat bot bemerkenswerte Erscheinungen. Es erscheint in der Nähe des „kritischen“ Punktes ultramikroskopisch zunächst ein blaulich-weißer undifferenzierter Lichtschein. Allmählich wird die Trübung stärker, nimmt eine blaulichgrüne Färbung an und zeigt sich bei aufmerksamer Betrachtung als zusammengesetzt aus einer überwältigend großen Zahl feinsten, dicht aneinander gelagerter Teilchen. Dieses Stadium währt nur kurze Zeit, es

¹⁾ Man erinnert sich hierbei an den Versuch von E. Hayes-U. S. Pickering (U. S. Pickering, Ber. d. d. chem. Ges. 24, 3639, 1891) über die Durchlässigkeit der Tonzellen für Wasser, Alkohol und ihre Gemische. Die reinen Komponenten dringen leicht hindurch, nicht jedoch ein Gemisch von ca. 57% Alkohol (Bei T. B. Robertson, Physik. Chem. d. Proteine, Dresden 1912, S. 106, steht „Propylalkohol“, in der Originalarbeit ist nur von „Alkohol“, d. h. Äthylalkohol die Rede).

²⁾ Siehe W. Ostwald, Koll.-Zeitschr. 8, 269 (1911).

³⁾ P. P. von Weimarn, Koll.-Zeitschr. 4, 59 (1909).

tritt dann Aggregation zu großen Komplexen und schließlich Kristallisation ein. Analoge Beobachtungen machten O. Wulff, F. Stumpff u. a.¹⁾ Die Erscheinung erinnert offenbar stark an das ultramikroskopische Bild der Entmischung kritischer Flüssigkeitsgemische resp. an das der Gelatinierung.

7 Ultramikroskopie von Farbstofflösungen

Eine besonders interessante Klasse von Dispersoiden, die sowohl emulsoide wie suspensioide, hoch- wie kolloid- und grobdisperse Vertreter hat, ist die der Lösungen organischer Farbstoffe. Sie wurden ultramikroskopisch untersucht von E. Raehlmann²⁾, L. Michaelis³⁾, R. Zsigmondy (1905), L. Pelet-Jolivet⁴⁾ und Mitarbeiter, A. Mayer⁵⁾ und Mitarbeiter, W. M. Bayliss⁶⁾, R. Hober und F. Kempner⁷⁾, Wm. Harrison⁸⁾, Wo. Ostwald⁹⁾ u. a. Es ergibt sich eine große Mannigfaltigkeit ultramikroskopischer Bilder, die in Anlehnung an L. Michaelis ungefähr folgendermaßen charakterisiert werden kann.

A. Es gibt optisch total auflösbare Farbstoffe, d. h. solche, die selbst bei starker Verdünnung aus Submikronen zusammengesetzt sind. Neben solchen Farbstoffen in rein wässriger Lösung gehören hierzu Systeme in nicht rein wässrigem Dispersionsmittel, z. B. Fuchsin in Anilinwasser, Scharlach in verdünntem Alkohol, Fuchsin, das in heißer gesättigter NaCl-Lösung gebracht und dann abgekühlt wurde usw. Ferner

¹⁾ Siehe die auf S. 61 Anm. 2 zitierte Literatur.

²⁾ E. Raehlmann, Ophthalm. Klinik 1903, No. 16, Bei d. d. physik. Ges. 5, 330 (1903), Physik. Zeitschr. 4, 884 (1903), Pflügers Arch. f. Physiol. 112, 128 (1906).

³⁾ L. Michaelis, D. med. Wochenschr. 1904, No. 42, Vuchows Arch. 179, 195 (1905).

⁴⁾ L. Pelet-Jolivet und A. Wild, Koll.-Zeitschr. 3, 174 (1908). Theorie des Farbreakprozesses, Dresden 1910.

⁵⁾ A. Mayer, G. Schaeffer und E. Terroine, Compt. rend. 145, 918 (1907), Ref. Koll.-Zeitschr. 2, 310 (1908).

⁶⁾ W. M. Bayliss, Proc. Roy. Soc. London 81, 269 (1909), Koll.-Zeitschr. 6, 23 (1910).

⁷⁾ R. Hober und F. Kempner, Bioch. Zeitschr. 11, 105 (1908), 20, 56 (1909), 7. T. in physiolog. Kochsalzlosung untersucht.

⁸⁾ Wm. Harrison, Koll.-Zeitschr. 10, 45 (1912).

⁹⁾ Wo. Ostwald, Koll.-Zeitschr. 10, 97, 132 (1912).

gehören hierzu viele Farbstofflösungen, denen Neutralsalze in größeren Mengen, insbesondere aber auch Saure oder Alkali zugesetzt worden sind (viele sog Indikatorfarbstoffe, siehe Wo Ostwald, I c)

B Es gibt ultramikroskopisch partiell auflösbare Farbstoffe, d h solche, bei denen sowohl ein diffuser Lichtkegel als auch deutlich Ultramikronen wahrgenommen werden können. Feiner gehören hierher die konzentrationsvariablen Farbstofflösungen, d h solche, bei denen erst bei höheren Konzentrationen ein deutlicher Lichtkegel oder individuelle Teilchen wahrgenommen werden können, z B Fluoreszein. Es ist anzunehmen, daß die ultramikroskopisch sichtbare disperse Phase in einem Gleichgewicht mit der undifferenzierbaren oder amikroskopischen zweiten molekulardispersen Phase steht, ein Gleichgewicht, das sich mit der Konzentration und ebenfalls auch mit der Temperatur verschiebt (entsprechend den Ausführungen des Verf in Grundr 3 Aufl S 39 ff)

C Es gibt endlich ultramikroskopisch völlig unauf lösbare Farbstoffe, d h solche, welche auch keinen diffusen Tyndallkegel zeigen, mit andern Worten optisch leer sind. Solche Farbstofflösungen können häufig fluoreszieren.

Folgende Tabelle (10) gibt eine ausgewählte Zusammenstellung von Beispielen für diese drei Klassen von Farbstoffen. Von Interesse ist ein Vergleich des ultramikroskopischen Verhaltens mit dem dialytischen Verhalten der Farbstofflösungen (siehe die zusammenfassende Tabelle auf S 281 des Grundr 3 Aufl des Verf). Es ergibt sich im allgemeinen insofern eine Übereinstimmung, als ultramikroskopisch total auflösbare Farbstoffe auch nicht zu dialysieren pflegen (Spalte A). Diese Regel darf indessen nicht umgekehrt werden, insofern als es Farbstoffe gibt, die trotz optischer Leere oder bei nur partieller Auflösbarkeit nicht zu dialysieren imstande sind (Trypanrot, Alkaliblauf). Dies erscheint plausibel bei Berücksichtigung des oft erwähnten Umstandes, daß optische Homogenität keineswegs begleitet sein muß von physischer oder körperlicher Homogenität.

Aus den Notizen in Tab 10 geht ferner hervor, daß die Zuordnung einzelner Farbstoffe zu den aufgestellten drei Klassen zuweilen zweifelhaft ist, resp daß verschiedene Untersucher vermutlich verschieden disperse Präparate unter den Händen

Tab 10
 Ultramikroskopie von Farbstofflösungen in rein wäßrigem Medium

| A | | | B | | C | | |
|-----------------|-------------------|--|--|---|--|------------------|---|
| Total auflösbar | | | Partiell auflösbar, ev. konzentrations- und temperaturvariabel | | Nicht auflösbar, praktisch optisch leer | | |
| | D | | | D | | D | |
| Anilinblau | sehr wenig | Michaelis, Höber | Chrysoidin | + | Pelet und Wild | Toluidinblau | + |
| Azoblau | — | Höber | Naphtholgebl | + | Raehmann | Methylenblau | + |
| Kongoblau | — | Raehmann, Wo Ostwald | Auramin | + | Raehmann | Eosin | + |
| Nitblau | mäßig rasch | Wo Ostwald | Safranin | + | Pelet und Wild, nach Wo Ostwald zu A gehörr | Fuchsin | + |
| Indigo | — | Raehmann, Wo Ostwald | Methylviolett | + | Raehmann, Michaelis, Pelet und Wild, nach Wo Ostwald praktisch zu C gehörr | Saurefuchsin | + |
| Alizaringrün G | etwas mäßig rasch | Wo Ostwald | Rhodamin | + | Pelet und Wild | Malachitgrün | + |
| Echthrot B | ? | Michaelis, Höber | Neutralrot | + | Michaelis, nach Wo Ostwald zu A gehörr | Alizarinblau | + |
| Bayrisch Blau | ? | Michaelis | Kristallponceau | + | Pelet und Wild | Hochster Neublau | — |
| Indulin | ? | Michaelis | Kristallviolett | + | Pelet und Wild, (unveröffentlicht) | Alkaliblau | — |
| Violettischwarz | ? | Höber | Orange II | + | Pelet und Wild | | |
| Nigrosin | ? | Wo Ostwald | Biebricher Scharlach | + | Raehmann | | |
| Alkaligrün | ? | Pelet und Wild | Methylgrün | — | Wo Ostwald | | |
| Carboxolgebl | ? | Pelet und Wild | Trypanrot | — | Höber | | |
| Orologebl | langsam | Wo Ostwald, nach Michaelis, gibt es prakt opt leeres N | | | | | |
| Nitblau | | | | | | | |

In der Spalte „D“ ist das dialytische Verhalten der Farbstoffe gekennzeichnet, + bedeutet mäßig starke, ++ starke und schnelle, — gar keine Dialyse

gehabt haben. Diese Verschiedenheit beruht zunächst auf der wechselnden Beschaffenheit der im Handel erhältlichen Farbstoffe, insbesondere auch auf dem wechselnden Gehalt an Fremdstoffen, insbesondere an Salzen. In der Tat hat die sorgfältige Untersuchung einiger Spezialfälle gezeigt, daß die Wirkung solcher Beimengungen, überhaupt die von Elektrolyten auf den Dispersitätsgrad der Farbstoffe unter Umständen ganz enorm ist. So finden sich z. B. für Kongorot die ultramikroskopischen Angaben: Typisch kolloid, zahlreiche Teilchen usw. (L. Pelet und A. Wild), hochdispers, schwacher diffuser Kegel (Wo. Ostwald) und schließlich praktisch optisch leer (W. M. Bayliß). Der letztere Forscher hat nun (l. c.) gezeigt, daß man praktisch optisch leeres Kongorot nur erhalten kann bei peinlichem Ausschluß jedes Elektrolyten, einschließlich der Kohlensäure der Luft, welche letztere überraschend kraftig koagulierend wirkt, d. h. zunächst den Dispersitätsgrad verringert. Speziell Säuren und Basen haben weiterhin oft einen überaus starken Einfluß auf das Ultrabild von Farbstofflösungen (Wo. Ostwald), über die Beziehungen dieser Tatsache zu den Erscheinungen der Farbumschläge der Indikatorfarbstoffe (vgl. die zit. Arbeit des Verf., sowie weiter unten Kap. 9). Allerdings ist auf der andern Seite zu beachten, daß z. B. die farberischen und indikatorischen Eigenschaften mancher dieser Stoffe an die technischen Reinheits- resp. Unreinheitsbedingungen geradezu gebunden zu sein scheinen, insofern als mehrfach gereinigte, z. B. unkristallisierte Farbstoffe, völlig andere Eigenschaften erhalten können¹⁾.

¹⁾ Ein gutes Beispiel ist das Helianthin. Das technische (kaufliche) Präparat ist nach den Versuchen des Verf. (l. c.) in „neutralem“ Medium sehr reichlich löslich, ultramikroskopisch fast leer, wird aber sowohl durch Säurezusatz als auch durch Alkali von Orange nach Rot resp. Rosa übergeführt, wobei in beiden Fällen das Ultramikroskop bei genügender Konzentration der Komponenten eine Koagulation zeigt, die nach einigem Stehen auch makroskopisch durch Trübung sichtbar zu werden pflegt. Bei einem mehrfach umkristallisierten, sehr reinem Präparat, das der Verf. Herrn Dr. Lifschutz resp. Herrn Geheimrat A. Hantzsch verdankt, fanden die Farbanderungen nicht nur bei ganz andern Konzentrationen der Zusätze statt, sondern unterschieden sich auch qualitativ erheblich von dem kauflichen Präparat. Durch Alkali fand keine Rotfärbung statt, im Gegenteil entfärbte sich die Lösung. Umgekehrt trat bei

Sodann ist aber zu bemerken, daß es gar nicht verwunderlich ist, wenn ein und derselbe Farbstoff in verschiedenen Proben und bei relativ kleinen Änderungen der Versuchsbedingungen verschiedene Ultrabilder gibt, insbesondere also in verschiedenen Dispersitätsgraden (und Solvationsgraden) auftritt. Denn entsprechend der im vorliegenden Buche durchgehend vertretenen Anschauung, gemäß welcher der kolloide Zustand nicht spezifisch ist für Stoffe bestimmter Zusammensetzung, wie etwa der radioaktive, kann auch ein und dasselbe chemische Farbstoffindividuum in verschiedenen Dispersitätsstufen auftreten. Im Gegenteil ist dies Verhalten sogar zu erwarten, wenn man berücksichtigt, von wie vielen und oft schwer kontrollierbaren Faktoren bereits die Entstehung nicht molekular disperser Systeme abhängig ist. Es ist kein Grund namhaft zu machen, warum nicht etwa wie kolloides Gold, oder besser noch, wie Eiweißstoffe, auch Farbstoffe in verschiedenen Dispersitätsstufen auftreten sollen.

Wegen besonderer interessanter Einzelheiten bei diesen Dispersitätsvariationen von Farbstoffen sei auf die Arbeit von E. Rachlmann (1 c), speziell auf die dort beiliegende Farbetafel verwiesen. Als besonders interessant sei hervorgehoben, daß auch bei der Koagulation von Farbstoffen, z. B. bei der gegenseitigen Koagulation mehrerer untereinander, vor der Ausbildung grober Flocken eigenartige regelmäßige Gruppierungen der Teilchen auftreten, von der Art, wie sie bei kolloidem Gold auf S. 167 wiedergegeben sind.

**8 Ultramikroskopie
fester Kolloide.**

Feste Kolloide gehören zu den frühesten Untersuchungsobjekten der Ultramikroskopie überhaupt. An den durch kolloides Gold ge-

Saurzusatz statt der normalen schwachen Rosafärbung ein kräftiges Rot auf, das aber erst bei sehr hohen Saurekonzentrationen ein ultramikroskopisch deutlich differenziertes Bild ergab. Bemerkenswert war ferner die sehr geringe Löslichkeit des reinen Präparates ($< 0.01\%$) — Es ergibt sich aus diesen Ausführungen, daß in diesem Falle das „chemisch reine“ Präparat z. B. zu Indikatorzwecken ungeeignet ist, resp. sich so völlig verschieden zu dem käuflichen für diesen Zweck benutzten Stoff verhält, daß es gar nicht mit ihm verglichen werden kann.

farbten Rubinglasern haben H Siedentopf und R Zsigmondy die wichtigsten Beobachtungen in ihrer grundlegenden Arbeit (I c) angestellt (siehe auch R Zsigmondy I c 1905). Weitere Untersuchungen von H Siedentopf¹⁾ beziehen sich auf das durch kolloide Alkalimetalle gefarbte Steinsalz. Auf Farbentafel E sind farbige Ultrabilder solcher künstlich und natürlich gefarbter Steinsalzproben dargestellt. Über Einzelheiten belehrt der Text der Tafel. Bemerkenswert ist insbesondere die reihenweise, im natürlichen Steinsalz dazu noch im bestimmten Winkel orientierte Anordnung der Ultramikronen.

Ultrabilder von gefarbttem Flußspat, von Lösungs- und Atzungsfiguren von Kristallen²⁾, von auf Glasoberflächen zerstaubten resp. chemisch deponierten feinen Metallniederschlägen (Silberspiegel), von Jodsilberniederschlägen usw. haben A Cotton und H Mouton³⁾ beschrieben. Ferner gehören hierher die ultramikroskopischen Untersuchungen von F Kirchner und R Zsigmondy⁴⁾, sowie von den genannten französischen Forschern (I c S 79) über mit kolloidem Gold und Silber gefarbten Gelatinehäuten, über Lippmann-Emulsionen für farbenphotographische Zwecke usw.

§ 10. Quantitative Ultramikroskopie und Leistungsgrenzen ultramikroskopischer Methoden.

1. Ultramikroskopische Bestimmung des Dispersitätsgrades in Kolloiden, qualitative Schätzung

Bei Betrachtung der Ultrabilder, z. B. der Goldsole auf Tafel A und B, ergeben sich unmittelbar aus der qualitativen Charakterisierung Rückschlüsse auf die Teilchengröße resp. den Dispersitätsgrad der Systeme. Setzen wir voraus, daß die

¹⁾ H Siedentopf, Verh. d. d. physik. Ges. 8, 268 (1905), Physik. Zeitschr. 6, 855 (1905), Z. f. Elektroch. 12, 635 (1906).

²⁾ Es ergibt sich hieraus die interessante Möglichkeit, z. B. das Cotton-Moutonsche Ultramikroskop auch für die wichtigen Stukturnfragen der Metallographie und insbesondere auch Mineralogie und Petrographie zu verwenden, Anwendungen, die heute erst in verschwindend kleinem Umfang gemacht worden sind.

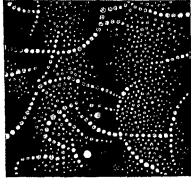
³⁾ A Cotton und H Mouton, Les ultramicroscopes usw. Paris 1906, S. 68, 72 ff.

⁴⁾ F Kirchner, Diss. Leipzig 1903, F Kirchner und R Zsigmondy, Drudes Ann. d. Physik 15, 573 (1904).

Steinsalzfarbungen durch ultramikroskopische Natrium-Teilchen nach H Siedentopf

Vergrößerung 1000fach

Die Rahmen der Bilder sind nach den Wurfelkanten orientiert

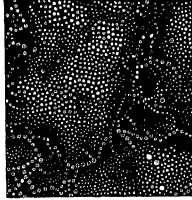


Figur 1

Durch Erhitzen mit Na-Dampf in verdünnter H-Atmosphäre

künstlich gefärbt

Färbung im durchfallenden Lichte blau an den Stellen wo im Bilde die rostbraunen Beugungsscheiben vorhanden sind, im übrigen gelb

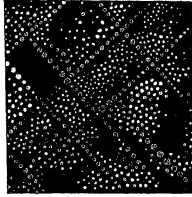


Figur 2

Behandelt wie 1 Nach dem Abkühlen noch einmal auf ca 500° erhitzt und schnell gekühlt

künstlich umgefärbt

Färbung im durchfallenden Lichte ursprünglich wie 1 nach dem nachträglichen Erhitzen und Abkühlen tief violett. Aus den wolkenförmig angeordneten, ursprünglich rostbraunen Teilchen sind grüne Teilchen entstanden welche rot färben die mehr kettenförmig angeordneten vorwiegend rostbraunen Teilchen färben für sich blau



Figur 3

Natürlich gefärbtes Steinsalz, bereits teilweise ausgebleicht.

Zeigt im durchfallenden Lichte blaue Streifen nach den Diagonalen, die dazwischen liegenden Partien erscheinen teils farblos, teils bläulich

Konzentration der Sole in allen Fällen gleich ist, so zeigen nicht nur die größeren Dimensionen, sondern auch umgekehrt die geringere Anzahl der Ultramikronen in den rechts abgebildeten Systemen den geringeren Dispersitätsgrad der letzteren an. Je größer die Beugungsscheibchen, und je weniger von ihnen bei gleicher Konzentration in einem konstanten Gesichtsfeld vorhanden sind, um so grober sind Teilchen und Dispersitätsgrad. Aus Form oder Farbe der Beugungsscheibchen lassen sich dagegen direkt keine sicheren Schlüsse auf die Teilchengröße ziehen, obschon speziell zwischen Farbe und Teilchengröße unzweifelhaft enge Zusammenhänge bestehen (siehe weiter unten Kap 9). Nur das kann man sagen, daß beim Auftreten von Beugungsringen oder -streifen die Teilchen schon außerhalb der kolloiden Dimensionen stehen, d. h. größer sind als ca. $0,1 \mu$ (siehe oben S. 151), vorausgesetzt, daß diese Streifen bei keiner Einstellung verschwinden.

Wenn man die Konzentration eines Sols kennt, so läßt sich eine ungefähre Charakteristik seines Dispersitätsgrades geben durch Anführung der durchschnittlichen Zahl von Ultramikronen in einem konstanten Gesichtsfeld. Man findet in der Tat häufig in ultramikroskopischen Untersuchungen als ungefähre Charakteristika des Dispersitätsgrades Angaben wie „8—10, oder 15—20, oder zahlreiche, oder außerordentlich zahlreiche Teilchen im Gesichtsfeld“. Solche Angaben haben nur dann einen Wert, wenn die Konzentration des Sols dabei bekannt ist, resp. beim Vergleich verschiedener Sole, wenn die Konzentration in allen Fällen konstant gehalten wird. Dann ist in der Tat die in einem konstanten Gesichtsfeld enthaltene Zahl der Ultramikronen direkt proportional dem Dispersitätsgrad und umgekehrt proportional der Teilchengröße. Dies ist für viele qualitative Zwecke ein brauchbares Verfahren zur Charakterisierung des Dispersitätsgrades. Natürlich muß bei der praktischen Ausführung der Mittelwert einer großen Anzahl von Zählungen genommen, ferner in Solen mit Brownscher Bewegung ein relativ kleines Gesichtsfeld (z. B. das vom Huygenschen Okular entworfene Mikrometernetz, siehe Fig. 25, S. 135) und eine entsprechend kleine Konzentration des Kolloids gewählt werden. Auf die großen und mannigfaltigen Fehlerquellen, die diesem Verfahren trotzdem anhaften, wird weiter unten, Abschn. 3, noch eingegangen werden.

Eine solche Schätzung ist natürlich nur möglich beim Vorhandensein individueller Ultramikronen, nicht jedoch beim Auftreten eines diffusen oder nur wenig differenzierten Lichtkegels wie etwa bei typischen, solvatisierten Emulsoiden. Die Schätzung des Dispersitätsgrades letzterer Systeme auf Grund ihrer Ultrabilder ist nun außerordentlich schwierig, vielleicht heute unmöglich. Man hute sich insbesondere vor dem Fehler, aus dem Vorhandensein eines undifferenzierten, amikroskopischen Ultrabildes auf einen außerordentlich hohen Dispersitätsgrad der Systeme zu schließen. Dies ist in der Tat mehrfach zu Unrecht geschehen und hat gelegentlich zu dem völlig irrtümlichen Schluß geführt, daß Emulsoide im allgemeinen hoher disperse Systeme seien als Suspensioide. Indessen wurde schon erwähnt, daß Teilchen, die durchaus nicht amikroskopisch sind, bei zu dichter Lagerung durch Deckung der Beugungsscheibchen einen undifferenzierten Lichtkegel ergeben können¹⁾, und ebenfalls wurde darauf hingewiesen, daß auch ganz grob-disperse Systeme ultramikroskopisch homogen erscheinen können, wenn nämlich der Brechungsunterschied zwischen disperser Phase und Dispersionsmittel minimal ist. Da dies bei solvatisierten Emulsoiden die Regel zu sein scheint, so gestattet das undifferenzierte Ultrabild nicht den geringsten Rückschluß auf den Dispersitätsgrad dieser Systeme, jedenfalls nicht den Schluß auch auf eine „physische oder Dimensionsamikroskopie“ (siehe hierzu S. 126 ff). Es ergibt sich hieraus, daß eine ultramikroskopische Bestimmung des Dispersitätsgrades oder der Teilchengröße einstweilen nur möglich ist bei Suspensoiden und bei nicht oder wenig solvatisierten Emulsoiden.

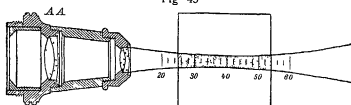
¹⁾ Ein gutes Beispiel hierfür ist der außerordentlich intensive aber undifferenzierte Kegel der Kieselsäure im Augenblick ihres sog. „Umschlages“, wie er photographisch in Fig. 3 auf Tafel VI nach W. Bachmann dargestellt ist. Trotz der optischen Amikroskopie ist hier die physische oder Dimensions-Heterogenität derart grob, daß O. Butschli mikroskopisch während des Umschlages eine deutliche Struktur wahrnehmen konnte (siehe oben S. 55). Bei der außerordentlich viel intensiveren Beleuchtung des Ultramikroskopes überstrahlen sich die dieser groben Struktur entsprechenden Beugungsscheibchen zu einer kontinuierlichen Lichtmasse.

2 Quantitative ultramikroskopische Bestimmung des Dispersitätsgrades nach H. Siedentopf und R. Zsigmondy

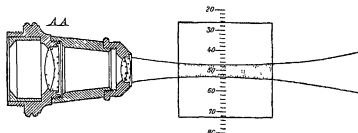
Für eine genauere quantitative Bestimmung der mittleren Teilchengröße

eignet sich bisher nur das Spaltultramikroskop von H. Siedentopf und R. Zsigmondy. Das Prinzip dieser Bestimmungsmethode beruht erstens auf der genauen Abgrenzung und Ausmessung eines ultramikroskopisch erleuchteten Volums des zu

Fig. 45



Ablesung der Länge des Flüssigkeitsvolumens am Okularmikrometer



Ablesung der Breite des Flüssigkeitsvolumens am Okularmikrometer

untersuchenden Dispersoids, zweitens auf der Auszählung der Teilchenzahl oder des Teilchenabstandes dieses Volums, und drittens in einem Vergleich dieser Teilchenzahl mit dem analytisch bestimmten Gehalt des Systems an disperser Phase.

Zur scharfen Abgrenzung des Volums dient der Präzisions-Spaltkopf g, siehe Fig. 22, der ein scharf vierkantiges Lichtprisma ausschneidet, dessen mittlerer, hellster Teil im speziellen als ein reguläres Rechteck betrachtet werden kann. Zur genaueren Abgrenzung kann eine Blende, ein Mikrometer oder noch einfacher das Okularnetz im Huyghenschen Okular verwandt werden (Fig. 25), dessen Teilquadrate in der von C. Zeiß gelieferten Form eine Seitenlänge von ca. 9μ haben. Lange

und Breite des optisch abgegrenzten Volums können dann unmittelbar vom Mikrometernetz abgelesen werden. Eventuell verschiebt man am Spaltkopf mittels der Mikrometerschraube den Lichtspalt so lange, bis seine Breite genau gleich der Breite des Okularnetzes ist. Zur Bestimmung der Tiefe dient eine sinnreiche Konstruktion des Spaltkopfes, die es gestattet, den Spalt genau um 90° zu drehen, so daß das Lichtprisma im Gesichtsfeld ebenfalls um 90° gedreht, d. h. quasi auf die Seite gestellt wird. Die am Mikrometernetz abzulesende Breite dieser bisher nicht betrachteten Seite des Lichtprismas ist offenbar die Tiefe oder die dritte Dimension des zu bestimmenden Volums (siehe Fig. 45).

Bei der ersten Methode zählt man nun die Teilchenzahl in dem abgegrenzten Volum, natürlich mehrfach und an verschiedenen Proben desselben Dispersoids. Den störenden Einfluß der Brownschen Bewegung in flüssigen oder gasförmigen Dispersoiden schaltet man dadurch aus, daß man ein relativ kleines Gesichtsfeld oder aber große Verdünnungen benutzt, so daß man nicht mehr als etwa 2–5 Teilchen auf einmal im Gesichtsfeld hat, eine Zahl, die sich mit einem Blick noch feststellen läßt.

Kennt man die Konzentration des in der Kuvette befindlichen Gesamtdispersoids, mit andern Worten die Masse m oder das Gewicht (gr) der gesamten dispersen Phase pro ccm, so ergibt sich die Seitenlänge l der als Würfel gedachten Teilchen zu

$$l = \sqrt[3]{\frac{v}{n} \frac{m}{s}}$$

wobei v das abgegrenzte Volum in ccm, m die Konzentration gr/ccm, n die Anzahl der Teilchen im abgegrenzten Volum und s das spezifische Gewicht derselben ist (angenommen gleich dem spezifischen Gewicht der Teilchensubstanz in Masse), l ergibt sich dabei in cm, um l in μ zu erhalten, muß man mit 10^7 multiplizieren.

Zieht man es vor, die Teilchen kugelförmig anzunehmen, so ergibt sich die Formel¹⁾ für den Durchmesser der Kugeln in cm

¹⁾ Siehe z. B. S. Oden und E. Ohlson, Z. f. physik. Chem. 82, 78 (1913).

$$d = 2 \sqrt{\frac{3}{4\pi} \frac{v}{n} \frac{m}{s}},$$

worin die Zeichen dieselbe Bedeutung wie oben haben

Bei der zweiten Methode bestimmt man unter analogen Versuchsbedingungen (geringe Anzahl von Teilchen, kleines Gesichtsfeld) die Abstände r , welche die Teilchen voneinander haben, indem man diese Abstände z B zunächst in Quadranten des Okularnetzes abschätzt ($1\frac{1}{2}$, 3, $\frac{3}{4}$ usw. Quadranten). Eine wichtige Bedingung für die Richtigkeit dieser Schätzung ist die Einstellung der Tiefe des Lichtkegels, die aus leicht ersichtlichen Gründen¹⁾ ungefähr denselben Wert haben muß wie der aus einigen vorläufigen Messungen bestimmte mittlere seitliche Abstand der Teilchen. Man erhält nach H. Siedentopf die Seitenlänge l der Ultramikronen dann aus der Gleichung

$$l = \sqrt{\frac{m}{s}},$$

wobei m und s dieselbe Bedeutung wie oben haben

Zur Kontrolle können qualitative Schätzungen der Helligkeit der Beugungsscheibchen dienen, insofern als ein Dispersoid mit größeren Teilchen auch hellere Ultramikronen zeigen muß. Selbstverständlich sind alle Messungen mehrfach, insbesondere auch bei verschiedenen bekannten Konzentrationen, zu wiederholen, eventuell sind auch beide Methoden gleichzeitig anzuwenden.

3 Fehlerquellen bei der quantitativen ultramikroskopischen Bestimmung des Dispersitätsgrades

Von vornherein muß im Auge behalten werden, daß es sich bei den ultramikroskopischen Bestimmungsmethoden des Dispersitätsgrades nur um Annäherungen resp. um Schätzungen von Mittelwerten handelt, die auch im günstigsten Falle Fehler von mehreren Prozent ergeben können. Die ziemlich zahl-

¹⁾ Man denke sich das abgegrenzte Volum in Form einer zu Würfeln von der Länge r zerlegbaren Platte, deren Höhe ebenfalls $= r$ ist. Je größer bei konstantem Gehalt m die Würfel sind, deren Ecken je ein Teilchen enthalten, um so größer sind auch die Teilchen selbst.

reichen Fehlerquellen des Verfahrens finden sich diskutiert und untersucht zunächst eingehend in der Originalarbeit von H. Siedentopf und R. Zsigmondy (1 c 1903), ferner bei J. Reißig¹⁾ und G. Wiegner²⁾. Es kann hier nur auf die wichtigsten derselben hingewiesen werden, wegen Einzelheiten vergleiche man die zit. Arbeiten.

Wir können die Fehlerquellen einteilen in solche, die sich aus den speziellen Eigenschaften der Objekte, in solche, die sich aus den Eigentümlichkeiten der Methode und der Apparatur ergeben, und schließlich in die subjektiven Fehler des Beobachters.

Eine wichtige „natürliche“ oder in den Objekten liegende Fehlerquelle ist die obigen Methoden zugrunde liegende Voraussetzung, daß alle Substanz der dispersen Phase in ultramikroskopischer Größe ausgeschieden ist. Bei Vorhandensein eines diffusen Kegels, in welchem die zur Zählung kommenden Teilchen schweben, ergeben die Methoden offenbar nur einen Hinweis auf den Dispersitätsgrad dieses Anteils der dispersen Phase. Vermag man nun den amikroskopischen Anteil bei der Bestimmung der Gesamtkonzentration nicht auszuschließen (Trennung durch Zentrifugieren, fraktionierte Koagulation³⁾ usw.), so ergibt die Berechnung offenbar viel zu große Mittelwerte der Teilchengröße, mit andern Worten nur einen oberen Grenzwert der Teilchen, der also mit einem $<$ Zeichen davor versehen werden muß. Tatsächlich sind solche stark polydisperse oder anisopsegmatische (S. Odén) Sole ziemlich häufig, wie von J. Reißig, W. Steubing⁴⁾, S. Odén, übrigens auch von R. Zsigmondy selbst z. B. für Metallsole festgestellt wurde.

Ein verwandter Fall liegt vor, wenn die zur Beobachtung und Zählung gelangenden Teilchen komplex, d. h. ihrerseits wieder aus kleineren Teilchen zusammengesetzt sind, die entweder nahezu mikroskopische Dimensionen haben oder, was nicht minder häufig ist, aus Ultramikronen in zu dichter Lagerung bestehen. Solche komplexe „Flocken-Ultramikro-

¹⁾ J. Reißig, Ultramikr. Beobachtungen. Inaug. Diss. Erlangen 1908, Ref. in Koll.-Zeitschr. 5, 265 (1909).

²⁾ G. Wiegner, Koll. Beitr. 2, 213 (1910).

³⁾ Siehe S. Odén, Koll.-Zeitschr. 8, 186 (1911), Z. f. physik. Chem. 78, 682 (1912).

⁴⁾ W. Steubing, Drudes Ann. d. Physik, 26, 329 (1908).

nen“ treten sehr wahrscheinlich regelmäßig auf bei solvatisierten Emulsoiden (Kieselsäure, Gelatine), feiner bei Übergangssystemen wie Metallhydroxyden, endlich aber auch bei Metallhydrosolen z. B. bei Goldsolen in Gegenwart von Schutzkolloiden wie etwa Gelatine (siehe z. B. F. Kirchner und R. Zsigmondy¹⁾). In diesen Fällen ergibt die Zählung natürlich nur die Dimensionen dieser „sekundären“ oder komplexen Teilchen.

Ein weiterer Fehler liegt in der Annahme, daß das spezifische Gewicht disperser Teilchen identisch ist mit dem derselben Substanz in Masse. Wie a. a. O. ausgeführt wurde²⁾, trifft dies sicher nicht zu, in der Regel werden disperse Teilchen ein größeres spezifisches Gewicht haben als derselbe Stoff in Masse, vorausgesetzt, daß die Dichtebestimmungen nicht durch die Adsorption z. B. spezifisch leichterer Verunreinigungen überhaupt fragwürdig werden. Das bedeutet, daß der Lineardurchmesser der Teilchen aus diesem Grunde im allgemeinen etwas zu groß berechnet werden wird.

Ebenfalls fehlerhaft wird in zahlreichen Fällen die Annahme der Würfelform der Teilchen sein. Abgesehen davon, daß ganz allgemein bei hochdispersen Teilchen die Annahme von Kugelform der Wahrheit vielleicht näher kommt (siehe hierzu Grundr. 3. Aufl. S. 71 ff.), spricht eine ganze Reihe von Gründen dafür, daß z. B. in Metallsolen keineswegs selten nadelförmige, überhaupt anisodimensionale Formen auftreten (siehe S. 154 und S. 256 ff.). In einem solchen Falle wurde natürlich die durchschnittliche Größe der Teilchen zu klein berechnet werden, falls überhaupt in diesem Falle der Anwendung obiger Formeln ein Sinn zugesprochen werden kann.

Eine weitere natürliche Fehlerquelle ergibt sich bei Berücksichtigung der Konzentrationsvariabilität des Dispersitätsgrades, wie eine solche bereits mehrfach erwähnt und a. a. O. näher erörtert worden ist. Durch Verdünnung können Dispersoide sowohl grober dispers (z. B. hydrolysierende Systeme,

¹⁾ F. Kirchner und R. Zsigmondy, *Drudes Ann. d. Physik*, 15, 573 (1904).

²⁾ Siehe Wo. Ostwald, *Grundr. 3. Aufl.* 1912, S. 119 ff., auch bereits H. Siedentopf u. R. Zsigmondy, *l. c.* S. 26.

Seifen), als auch höher dispers werden (manche Farbstoffe, feine Systeme mit komplexen oder Flocken-Ultramikronen, siehe den vorigen Paragraphen über Ultrabilder). Bei einem Vergleich verschiedener Konzentrationen wurde in solchen Fällen jede der oben gegebenen einfachen Beziehungen zwischen Konzentration und Teilchenzahl oder -abstand fortfallen damit wurden aber auch die Grundbedingungen der Methodik illusorisch werden. Praktisch überdeckt sich diese Fehlerquelle vielfach mit einer schon früher erwähnten methodischen Fehlerquelle, nämlich mit der Beeinträchtigung der individuellen Sichtbarkeit der Ultramikronen bei größerer Konzentration. In der Tat sieht man relativ um so mehr Teilchen, je verdünnter die Dispersoide sind. Dies wird experimentell sehr anschaulich demonstriert durch folgende Versuchsreihe von R. Zsigmondy¹⁾ über die Teilchengröße eines Silberhydrosols bei Verdünnung ein und desselben Anfangssystems.

| Gesamtkonzentration | Teilchenzahl, beobachtet in $440 \mu^3$ | Teilchenzahl, berechnet auf die Konzentration c |
|---------------------|---|---|
| c | 35 | 35 |
| $\frac{c}{2}$ | 228 | 456 |
| $\frac{c}{4}$ | 195 | 78 |
| $\frac{c}{8}$ | 162 | 129 |

Es ergeben sich also bei größeren Verdünnungen ganz wesentlich viel größere Teilchenzahlen, bei Umrechnung auf ihre Lineardimensionen also sehr viel kleinere Durchmesser als bei der größeren Originalkonzentration. Auch J. Reißig (l. c.) fand bei verschiedenen Metallsolen (Tellur, Selen, Silber, Gold nach C. Paal), daß die ultramikroskopisch beobachtbare Teilchenzahl nicht dem Gehalt an disperser Phase proportional war, da erst in verdünnten Lösungen alle Teilchen sichtbar werden. Bei kleinern Konzentrationsintervallen (2-5) fand

¹⁾ R. Zsigmondy, Z. Erkenntnis der Kolloide, Jena 1905, S. 96

dagegen G. Wiegner (1 c) bei Goldsolen gute Übereinstimmung, ein Hinweis darauf, daß man von vornherein möglichst verdünnte Sole zur Teilchenbestimmung verwenden soll.

Eine weitere methodische oder apparative Fehlerquelle ist die variierende Intensität der Beleuchtung verschiedener Lichtquellen. Je heller die Lichtquelle, um so mehr Teilchen werden in ein und demselben Sol sichtbar. In der Tat fand J. Reißig eine direkte Proportionalität zwischen der Lichtintensität und der beobachtbaren Anzahl von Teilchen. Man kann also nur bei gleicher Intensität gefundene Teilchengrößen unmittelbar miteinander vergleichen. Über eine ev. quantitative Berücksichtigung dieses Faktors vgl. die zit. Arbeit von J. Reißig.

Schließlich kamen noch die subjektiven Fehler in Frage, wie sie sich z. B. aus der verschiedenen Sehstärke der Beobachter, der Ermüdung während des Zählens der zuweilen sehr intensiven Lichtpunktchen, der verschiedenen Adaption des Auges usw. ergeben. Hat man sehr lichtschwache Teilchen zu bestimmen, so ist vorherige gründliche Dunkeladaption zu empfehlen.

Trotz der großen Zahl dieser und weiterer Fehlerquellen ist bei sorgfältigem Arbeiten und tunlichster Konstanzhaltung auch der scheinbar nebensächlichsten Versuchsbedingungen eine annähernde ultramikroskopische Schätzung des Dispersitätsgrades sehr wohl möglich. Die vielfachen erfolgreichen Anwendungen dieser Methoden bei allen möglichen Problemen der Kolloidchemie, wie solche auch im vorliegenden Buche häufig angeführt werden sollen, haben bei sachgemäßer Ausführung noch nie zu Widersprüchen unter sich selbst geführt. Daß die auch bei peinlicher Einhaltung der methodischen Vorschriften auftretenden Abweichungen in der Tat die Kriterien zufälliger Beobachtungsfehler haben, geht aus den sorgfältigen Bestimmungen von G. Wiegner hervor. Folgende Tabelle zeigt eine solche Serie von Beobachtungen über die Teilchenzahl von Goldsolen. Der aus 240 Einzelzählungen gewonnene Mittelwert der Teilchenzahl in einem bestimmten Volum betrug 148. Spalte 1 von Tab. 11 zeigt die arithmetischen Mittelwerte von je 30 Einzelbeobachtungen, wobei jede zweite Zahl von einem zweiten Beobachter bestimmt wurde.

Tab 11
 Ultramikroskopische Teilchenbestimmung in Gold-
 solen nach G Wiegner

| Teilchenzahl | Fehler | Fehlerquadrat |
|--------------|--------|---------------|
| 1 60 | + 0 12 | 0 0144 |
| 1 50 | + 0 02 | 0 0005 |
| 1 40 | — 0 08 | 0 0064 |
| 1 43 | — 0 05 | 0 0025 |
| 1 56 | + 0 08 | 0 0064 |
| 1 47 | — 0 01 | 0 0001 |
| 1 50 | + 0 02 | 0 0004 |
| 1 37 | — 0 11 | 0 0121 |

Mittelwert 1 48

Von den mannigfaltigen Kriterien für die Zufälligkeit dieser Fehler, welche G Wiegner geprüft, seien erwähnt

1 Die Summe der positiven Fehlerquadrate soll gleich sein der Summe der negativen Fehlerquadrate In der Tat ergibt sich $0\,0216 \approx 0\,0211$

2 Die Anzahl aller Zeichenwechsel in der Fehlerreihe, dividiert durch die Anzahl aller Zeichen soll nahezu gleich sein dem doppelten Produkt des Verhältnis aller positiven Zeichen zu allen Zeichen mal dem Verhältnis aller negativen Zeichen zu allen Zeichen Tatsächlich ist $5\,8 \approx 4\,8$ usw

4 Dimensionsgrenzen der Ultramikroskopie.

Obschon theoretisch, entsprechend den Ausführungen auf S 125, keine Minimalgrenze besteht für die Dimensionen eines Teilchens, welches die normale Ausbreitung des Lichtes nicht mehr zu storen imstande wäre, ergeben sich bei der Frage nach der praktischen Differenzierungsgrenze des Ultramikroskops sehr bald Minimalwerte Dies liegt in erster Linie an der beschränkten Intensität der uns zur Verfügung stehenden Lichtquellen Nach der Rayleighschen Formel ist die Intensität des von einem Teilchen abgelenkten resp ausgestrahlten Lichtes proportional der sechsten Potenz seines Radius (siehe S 19 und S 83 ff) Die zur ultramikroskopischen Sichtbarmachung erforderlichen Lichtstärken müssen also bei sehr kleinen Teilchen ganz gewaltig zunehmen Nun gelangt natürlich von den zur Beleuchtung bei der ultramikroskopischen

Beobachtung dienenden Lichtquellen nur ein Teil zur Ausstrahlung seitens der Teilchen, entsprechend der speziellen optischen Konstruktion der Apparate. Für die Erreichung des Maximums der ultramikroskopischen Sichtbarkeit sind also erstens möglichst intensive Lichtquellen, zweitens möglichst große Ausnutzung dieser Lichtquellen zur seitlichen Bestrahlung der Teilchen anzustreben.

Was die maximalen Intensitäten der Lichtquellen anbetrifft, so ist zunächst daran zu erinnern, daß es nicht auf große „Lichtmengen“, sondern auf die spezifische Lichtintensität („Flächenhelle“)

$$\frac{\text{Intensität}}{\text{Fläche}} = \frac{\text{Hefnerkerzen}}{\text{mm}^2}$$

ankommt. Kleine Lichtquellen leisten also dieselben Dienste wie große, falls nur ihre spezifische Helligkeit gleich ist. Im allgemeinen wird Sonnenlicht, danach Bogenlicht die kleinsten Teilchen sichtbar machen. Ob etwa im elektrischen Funkenlicht noch spezifische Helligkeiten gleicher oder ev. noch höherer Größenordnung vorliegen, hat der Verfasser auf Grund der ihm zur Verfügung stehenden Literatur nicht entscheiden können. Es hängt dabei nur von der Größe des Heliostaten, Brennsiegels, Kondensors usw., ferner von der Stromstärke, der Beschaffenheit der Kohlen usw. ab, wie große Lichtintensitäten man in das Ultramikroskop schicken kann. Theoretisch ist für diese Vermehrung der Flächenhelligkeit keine Grenze gegeben, praktisch kommt sie zu einer Grenze nicht nur wegen der gleichzeitig konzentrierten Wärmestrahlen, sondern insbesondere auch wegen der intensiven photochemischen Effekte auf das Objekt, welche z. B. schon Bogenlicht bei lichtstarken Ultramiskopen für manche Zwecke untauglich macht¹⁾.

Bezüglich der besten Ausnutzung der Lichtquellen muß im einzelnen auf die S. 145 ff. zu Ausführungen der Konstrukteure der verschiedenen Ultramikroskope verwiesen werden. Die beste Ausnutzung findet heute jedenfalls statt bei den nach dem Ignatowskyschen Prinzip konstruierten Doppelkugelflächen-Kondensatoren, unter diesen die beste nach Angabe von

¹⁾ Siehe Kapitel 10 des Buches

F Jentzsch bei den konzentrischen Kondensoren, die hierin fast das theoretisch Erreichbare leisten sollen¹⁾

Außer Lichtintensität und Ausnutzung seitens des ultramikroskopischen Apparates lassen sich noch andere Faktoren anführen, deren Berücksichtigung die unterste Grenze ultramikroskopischer Sichtbarkeit möglicherweise erhöhen kann. Es wurde oben (S 11) auf ein Gesetz von G Kirchhoff und R Clausius hingewiesen, demzufolge die Intensität der Strahlung eines Lichtfleckes *ceteris paribus* zunimmt mit dem Quadrat des Brechungskoeffizienten des Mediums, in das hinein die Strahlung erfolgt. Man sollte also erwarten, daß in festen Kolloiden z B in Glasern mit hohem Brechungsexponenten noch kleinere Teilchen wahrnehmbar gemacht werden könnten, als z B in wäßrigen und gasförmigen Dispersoiden²⁾

Sodann aber sind noch folgende zwei Faktoren zu berück-

¹⁾ Von H Siedentopf (siehe H Siedentopf und R Zsigmondy *l c* 1903, S 14) ist eine Formel entwickelt worden, welche die theoretisch günstigste Leistung des Spaltultramikroskops ergeben sollte, für den Fall nämlich, daß die Helligkeit des von den Teilchen abgelenkten Lichtes gleich sei der Helligkeit des Sonnenlichtes. Es ergab sich die seitdem überaus häufig zitierte und auch zu systematischen Zwecken verwendete unterste ultramikroskopische Dimensionsgrenze von $6 \mu\mu$. Leider ist aber der Ansatz der betreffenden Formel, wie Herr Dr Siedentopf dem Verfasser auf briefliche Anfrage hin mitteilte, nicht richtig, da eine umgekehrte Proportionalität zwischen der Fläche des ablenkenden Teilchens und der Intensität des Lichtes angenommen wurde, während nach dem Rayleighschen Gesetz (siehe S 83) das Quadrat des Teilchenvolumens umgekehrt proportional der Lichtintensität ist. Es soll infolgedessen auf Anführung und Diskussion der Formel verzichtet, desgleichen aber hervorgehoben werden, daß entsprechend auch die mit dieser Formel bestimmte ultramikroskopische Dimensionsgrenze irrtümlich ist. Übrigens hat der Verfasser auch noch in anderen Punkten der betreffenden Rechnung einige Bedenken.

²⁾ In dieser Hinsicht sollte man bei der Ultramikroskopie von durch Einschlüsse usw gefärbten Diamanten, noch besser bei Antimonglanz, der bekanntlich den größten bisher bekannten Brechungskoeffizienten überhaupt hat, besonders günstige Resultate erwarten.

Zusatz b d Kori. Es folgt hieraus, daß u a Kristalle auch für ultramikroskopische Untersuchungen ebenso günstige Objekte darstellen sollten, wie sie es etwa für die Beugung der Röntgenstrahlen nach M Laue, W Friedrich usw sind. Tatsächlich liegt in der Ultramikroskopie der Kristalle (z B der Serien von Mischkristallen, die zuweilen bei bestimmten Mischungsverhältnissen optische Ano-

sichtigen. Nach Lord Rayleigh nimmt die Intensität des von einem Teilchen gebeugten Lichtes zu umgekehrt proportional der vierten Potenz der Wellenlänge des Lichtes, von kurzwelligem Licht wird mehr gebeugt als von langwelligem (siehe oben S. 83). Dementsprechend wurde z. B. bei ultravioletter Beleuchtung noch von Teilchen ein merklicher Betrag ausgestrahlt, die zu klein sind, um z. B. auf rotes Licht merklich störend zu wirken. Durch Verwendung etwa eines Fluoreszenzschirmes zur subjektiven¹⁾, der Photographie zur objektiven Sichtbarmachung konnte also mit Hilfe von ultravioletter Beleuchtung ebenfalls die ultramikroskopische Sichtbarkheitsgrenze hinausgeschoben werden, wie P. P. von Weimarn²⁾ zuerst betonte. Natürlich gehört zur erfolgreichen Durchführung dieses methodischen Gedankens Quarz- resp. Flußpatoptik, möglichst Evakuieren des Mikroskops usw. *)

mahlen, Trübungen usw. zeigen) ein noch fast gänzlich unbebautes, aber außerordentlich viel versprechendes Gebiet vor. Siehe über bisherige Untersuchungen oben S. 188.

¹⁾ Als wichtiges Hilfsmittel für die subjektive Sichtbarmachung mit Hilfe ultravioletter Beleuchtung erscheint der Umstand, daß sehr zahlreiche Stoffe z. B. viele organische Kolloide (Eiweißstoffe usw.) durch ultraviolette Bestrahlung selbstleuchtend (lumineszierend) werden (siehe z. B. O. Helmstadt, Z. f. wiss. Mikrosk. 28, 330 (1910)).

²⁾ P. P. von Weimarn, Koll.-Zeitschr. 2, 175 (1907).

*) Zusatz b. d. Korr. Noch eine weitere Möglichkeit in dieser Richtung bietet die Anwendung von Strahlen noch kürzerer Wellenlänge, z. B. der Röntgenstrahlen. Ihre Wellenlänge beträgt ungefähr $0.04 - 0.06 \mu$ ¹⁾, ist mit anderen Worten schon um 2 Dezimalen kleiner als etwa der Durchmesser des Stärkemoleküls und ungefähr von derselben Größenordnung wie der berechnete Durchmesser des kleinsten Moleküls, des Wasserstoffmoleküls (ca. 0.067 bis 0.159μ)²⁾. Tatsächlich ist nun durch die neueren Untersuchungen von M. Laue und seinen Mitarbeitern (siehe oben S. 117) eine entsprechende Heterogenität in Kristallen und kristallisierten festen Körpern nachgewiesen worden. Eine Verallgemeinerung dieser Methode zur objektiven Ultramikroskopie z. B. solvatisierter Emulsionen einschließlich von hyalinen Gallerten, assoziierter Flüssigkeiten usw. wäre naturgemäß von großem Interesse.

¹⁾ Siehe z. B. die Zusammenfassung von O. Lehmann in Verh. d. nat. Vereins Karlsruhe, 25 (1913).

²⁾ Siehe die Zusammenstellung von Ostwald, Grundr. d. Kolloidchemie, 3. Aufl. (Dresden 1913) S. 33ff.

Endlich ist die Intensität des von einem Teilchen abgelenkten Lichtes noch in komplizierter Weise abhängig von der Differenz des Brechungsindices zwischen Teilchen und Dispersionsmittel. Wie aus den Erörterungen auf S. 122 hervorgeht, weiß man nur, daß eine solche Differenz nötig ist für das Auftreten der Beugung, und kann vermuten, daß die Intensität derselben gleichsinnig mit der Zunahme dieser Differenz wachsen wird. Es erscheint plausibel, daß bei einem großen Brechungsunterschied auch ein kleineres Teilchen noch merkbare Lichtbeträge abbeugen wird als bei Vorhandensein einer nur geringen Brechungsdifferenz. Über eine eventuelle Möglichkeit bei einem gegebenen Dispersoid, diese Wirkung des Brechungsunterschieds auch auf die Beugung und damit auf die ultramikroskopische Sichtbarkeitsgrenze zu verbessern, siehe den folgenden „Anhang“.

Es ergibt sich aus diesen Erörterungen, daß theoretisch die äußerste Grenze ultramikroskopischer Differenzierung in vielfacher Weise hinausgeschoben werden kann, und daß es unmöglich ist, heute vorauszusagen, welches die kleinsten optischen Diskontinuitäten sind, die wir einmal individuell sichtbar machen können. Wie bereits erwähnt, wird von einer ganzen Anzahl von Forschern (Lord Rayleigh, M. Planck, J. J. Thomson usw.) auch Molekülen, d. h. physischen Diskontinuitäten von etwa $0,1 \mu$, „Zerstreuungswirkungen“ auf Lichtwellen zugeschrieben, ja die Theorie arbeitet sogar mit solchen Einflüssen „unendlich“ kleiner Teilchen. Es ist theoretisch kein Grund anzuführen, warum eine Verbesserung der aufgezählten und vermutlich noch anderer unbekannter Faktoren der ultramikroskopischen Differenzierung es nicht einmal ermöglichen sollte, auch optische Diskontinuitäten von den Dimensionen der Moleküle sichtbar zu machen.

Anhang

Die Differenzierung amikroskopischer Bilder, Chromo-Mikro- und Chromo-Ultramikroskopie¹⁾

Der Verfasser hat mehrfach darauf hingewiesen²⁾, daß man aus einem undifferenzierten amikroskopischen Ultrabild keineswegs ohne

¹⁾ Vgl. Koll.-Zeitschr. 11, 290 (1912)

²⁾ Z. B. Koll.-Zeitschr. 11, 251 (1912) s. a. o. im Text S. 128 ff.

weiteres auf die Dimensionsamikroskopie der abbeugenden Teilchen zu schließen berechtigt ist. Denn einmal kann die Lagerung der Teilchen zu dicht sein für ihre individuelle Differenzierung (dies läßt sich in vielen Fällen durch Verdünnung feststellen), andererseits aber — und dies ist der hier besonders interessierende Fall — können die Brechungsdifferenzen zwischen disperser Phase und Dispersionsmittel zu klein sein, als daß Licht in merklicher Menge abgelenkt werden könnte, trotzdem die Teilchen durchaus übermikroskopische physische Dimensionen besitzen. Eine Amikroskopie kann also einzig durch diesen optischen Mangel entstehen, ganz analog dem Fall vom grobem Glaspulver in einem genau gleichstark brechenden Medium, welches auch makro-, mikro- wie ultramikroskopisch unsichtbar bleiben muß.

Bekanntlich ergibt nun das ultramikroskopische Studium solvatisierter Emulsoide in besonders reichem Maße amikroskopische Bilder, und zwar insbesondere auch in Zustandsformen, bei denen aus allgemeineren Gründen gerade relativ grobdisperse Systeme zu erwarten wären, z. B. im Stadium der Gelatinierung oder als Gallerte. Aber auch in nicht gelatinisiertem Zustande brauchen solvatisierte Emulsoide durchaus nicht immer dimensions-amikroskopisch zu sein. So sprechen z. B. die Methoden der Ultrafiltration, der Diffusion usw., emulsoider Kolloide keineswegs in der Regel für eine Dimensions-Amikroskopie von Selen, die unter dem Ultramikroskop nur eine diffuse Strahlung zeigen, und ebenfalls ergeben ungefähre Berechnungen der Dimensionen schon der Solvathüllen von Elektrolyten (bei einer Bindung von 200 und mehr Molekülen H_2O), wie ersichtlich, Werte, die auch optisch nicht mehr amikroskopisch zu sein brauchten. Es liegt nun nahe, die Möglichkeit zu erwägen, ob nicht vielfach der zweite der angeführten Gründe für eine optische Amikroskopie, der Mangel einer genügend großen Brechungsdifferenz zwischen disperser Phase und Dispersionsmittel, die optische Differenzierung hier unmöglich macht.

In der histologischen mikroskopischen Technik sind solche Fälle wohlbekannt, und man hilft sich bekanntlich durch Fixierung, Differenzierung und Färbung. Die ersteren beiden Verfahren beruhen wesentlich darauf, daß man z. B. durch wasserentziehende, gerbende Mittel (Alkohol, Formaldehyd, Metallbeizen usw.) dem Brechungskoeffizient des Gewebes durch Konzentrationserhöhung, Anlagerung der gerbenden Substanz usw. einen größeren Brechungsindex erteilt. Bei der Färbung kommt noch die Herstellung einer Differenz der selektiven Absorption hinzu. Derartige Verfahren sind nun bei kolloiden Systemen im allgemeinen nicht angängig, da durch die angegebenen Mittel natürlich Gebilde entstehen, die von den Ausgangssystemen in mannigfaltiger Beziehung, z. B. im Solvatations- und Dispersitätsgrade abweichen, wenn schon in manchen Fällen in bekannter und kontrollierbarer Richtung (siehe hierzu die vorangehenden Paragraphen über Gallerten, spez. über mikroskopische

Sichtbarmachung ihrer Strukturen) Es gibt aber noch ein weiteres, weniger tief eingreifendes Mittel zur Herstellung eines maximalen Brechungsunterschiedes, das in der Mikroskopie anscheinend erst in neuester Zeit in einem Umfang, in der Ultramikroskopie aber noch gar nicht benutzt worden ist. Dies erscheint nicht verwunderlich, da das Hauptinteresse der Mikroskopiker sich offenbar auf die möglichste Erweiterung der mikroskopischen Dimensionsgrenze bezieht. Wie nochmals betont sei, handelt es sich hier aber um die Differenzierung von keineswegs minimalen, sondern von solchen Objekten, die wegen eines zu geringen Brechungsunterschiedes nicht von ihrer Umgebung unterschieden werden können. In der Ultramikroskopie gehört zu diesen Objekten zweifellos ein großer Teil der amikroskopischen Ultrabilder, speziell der Ultrabilder solvatisierter, emulsoider Systeme einschließlich kritischer Flüssigkeitsgemische, kristallinischer Flüssigkeiten usw. Ein solches Verfahren wäre also speziell für die ultramikroskopische Charakterisierung dieser Systeme von großem Werte, und wurde ebenfalls eine, wenn auch andersartige Erweiterung der ultramikroskopischen Sichtbarkeitsgrenze bedeuten. Allerdings sei von vornherein bemerkt, daß es sich speziell bei der ultramikroskopischen Anwendung augenblicklich wesentlich noch um eine theoretische Erweiterungsmöglichkeit handelt, die namentlich in apparativer Hinsicht erst ausgearbeitet werden muß. Immerhin liegen auch schon einige experimentelle Bestätigungen dieses Prinzips vor. Übrigens ist die experimentelle Prüfung des Gedankens keineswegs ganz so einfach, wie es zunächst den Anschein haben konnte.

Bekanntlich ist der Brechungsindex irgendeines Mediums eine Funktion der Wellenlänge des Lichtes, das zur Brechung kommt. Jede Lichtwellenlänge hat ihren eigenen Wert des Brechungsindex, und die Funktion zwischen Wellenlänge und Brechungsindex stellt die Dispersionskurve des betreffenden Mediums dar (siehe hierzu w u Kap. 6, ferner die Lehrbücher der Physik). Nun gibt es vermutlich nicht zwei stofflich verschiedene Medien in der Natur, bei denen die Dispersionskurven identisch sind, oder aber genau parallel zueinander verlaufen, derart, daß die Brechungsdivergenz für jede Wellenlänge denselben Wert behält. In einem optisch zweiphasigen System wird $n_a - n_w$ die Brechungsdivergenz im allgemeinen stets verschiedene Werte haben, je nach der Wellenlänge des zur Beleuchtung dienenden Lichtes. Wurde man systematisch das ganze zunächst sichtbare Spektrum nach und nach zur Beleuchtung verwenden, so würde je nach der angewandten Farbe die Brechungsdivergenz verschieden sein, bei einer oder auch bei mehreren Wellenlängen aber notwendigerweise ein Maximum erreichen müssen. Es ist ohne die nähere Kenntnis der Dispersionskurven von Objekt und Medium von vornherein unmöglich, zu sagen, bei welcher Wellenlänge dieses Maximum liegt.

Es ergibt sich hieraus die Folgerung, daß bei monochromatischer Beleuchtung amikroskopischer Bilder möglicherweise ein Brechungsunterschied gefunden werden kann, bei dem der Hellig-

kertsunterschied von disperser Phase und Dispersionsmittel relativ am größten sein werden

Nun konnte von vornherein eingewendet werden, daß die Beleuchtung mit gewöhnlichem gemischtem Lichte ja den Idealfall darstellt, in dem alle Wellenlangen zur Brechung gelangen, und bei dem auch die maximalen Brechungsdifferenzen eingeschlossen sind. Eine monochromatische Beleuchtung wurde daher den maximalen Brechungsunterschied nicht zu steigern vermögen. Dieser Einwand berücksichtigt indessen nicht einen sehr wesentlichen Punkt der monochromatischen Beleuchtung. Die Erkenntnis scheint verhältnismaßig wenig verbreitet, daß monochromatische Beleuchtung überhaupt den Idealfall jeder mikro- und ultramikroskopischen Beleuchtungsmethode darstellt, falls dem monochromatischen Lichte nur genügend große Intensität gegeben werden kann. Physiologisch gesprochen ist die Aufgabe jeder mikro- und ultramikroskopischen Beleuchtung, möglichst steile Unterschiede in den Lichtintensitäten der Strukturelemente eines Objektes, resp. zwischen denen des Objekts und seines Hintergrundes herzustellen. In der Tat erscheint ein Strukturbild um so „deutlicher“, je plotzlicher die Übergänge zwischen den hellen und den dunkeln Stellen der Bilder sind. Das Gegenstück hierzu sind die „verschwommenen“ undeutlichen Bilder, bei welchen verhältnismaßig langsamere Übergänge zwischen dunklen und hellen Stellen auftreten. Das Problem spitzt sich also — die Intensitätsfrage zunächst beiseite gelassen — zu der Frage, ob mit monochromatischem oder mit gemischtem Lichte schärfere Sprünge in den Lichtintensitäten des Präparates herzustellen sind¹⁾

Die Antwort lautet sowohl bei Präponderanz der Beugungswirkung (Ultramikroskopie) als auch beim Vorherrschen der Brechungserscheinungen (Mikroskopie) unzweifelhaft zugunsten des monochromatischen Lichtes, und zwar wegen der bekannten chromatischen Zerlegung sowohl von gebrochenem als auch von abgelenktem gemischtem Licht²⁾. Man stelle sich irgend zwei brechende Medien, im extremen Fall z. B. zwei Prismen vor, die zwei Lichtbilder dicht nebeneinander auf einen Schirm werfen. Es fragt sich, ob bei gemischtem oder bei monochromatischem Lichte die beiden Lichtbilder scharfer voneinander getrennt erscheinen, d. h. einen stärkeren Abfall der Lichtintensität sowohl zueinander wie zum Hintergrund haben werden. Nach dem bekannten Resultat ergibt das monochromatische Licht einen scharfen, gleichmäßig hellen Streifen, um so scharfer und gleichmäßiger, je „monochromer“ das Licht

¹⁾ Über die speziellen optischen Bedingungen für das Auftreten von Interferenzen mit möglichst steilen Intensitätsmaxima siehe die Lehrbücher der Optik.

²⁾ Es ist hier selbstverständlich die chromatische Aberration am Objekt, nicht etwa im optischen Apparat gemeint, d. h. eine Störung, die auch bei dem bestmöglichst korrigierten Linsensystem auftritt.

ist. Im Gegensatz dazu ergibt gemischtes Licht ein spektrales Band, dessen Helligkeit an verschiedenen Stellen des Bandes verschieden ist, nämlich ein Maximum innerhalb des Bandes besitzt, und zu beiden Seiten, beim Übergang zum Ultrarot und Ultraviolett stets eine allmähliche Abnahme der Lichtintensität zeigt. In ganz analoger Weise unterscheiden sich auch das oder die Beugungsspektren in gemischtem Lichte von den Beugungstreifen in monochromatischem Lichte. „Scharfe Interferenzstreifen sind nur möglich in homogenem, also etwa spektral zerlegtem Licht“¹⁾ In allen Fällen zeigt die monochromatische Beleuchtung den größeren Sprung zwischen der Lichtintensität verschieden stark brechender oder beugender Medien. Gabe es monochromatisches Licht von der gleichen Intensität, wie die des gemischten, so wären ja alle die komplizierten Maßnahmen und Anordnungen zur Herstellung der „Achromasie“ überflüssig.

In diesem Vorteil der monochromatischen Beleuchtung liegt die Entkraftung des Einwands, daß auch Beleuchtung mit gemischtem Licht die maximale Brechungsdifferenz, welche zwischen zwei Strukturelementen oder zwischen Objekt und Hintergrund bestehen kann, enthalte und damit ihre Ausnutzung gestatte. Es kommt nicht nur darauf an, den maximalen Brechungsunterschied mit zur Differenzierung zu benutzen, sondern darauf, ihn möglichst allein zu benutzen, da das Hinzukommen jedes kleinern, 'einer andern Wellenlänge entsprechenden Unterschiedes die Steilheit des Intensitätsabfalls schwächt, die Grenzen zwischen verschieden hell erleuchteten Teilen undeutlicher macht. Dies ist physiologisch genau dieselbe Wirkung, wie die einer allgemeinen Lichtschwächung. Es kommt gar nicht darauf an, daß die Mittelpartien irgendeines Strukturelementes besonders hell oder dunkel sind, sondern darauf, daß der Rand des Elements eine von seiner Umgebung möglichst verschiedene Lichtintensität besitzt²⁾.

Daß nun eine Chromo-, Mikro- und Ultramikroskopie nicht nur das Resultat einer theoretischen Erörterung darstellt, geht zunächst hervor, daß in neuerer Zeit monochromatische Filter immer mehr auch zur subjektiven (nicht nur photographischen) Mikroskopie empfohlen werden. Man vergleiche z. B. die interessante Arbeit von W. Scheffer, Z. f. wiss. Mikr. 28, 456, 1912, in der auch sehr demonstrative Abbildungen gegeben werden. Siehe weiterhin auch schon H. Ambronn, Ber. Ges. Wiss. Leipzig 48, 134, 1896). Auch die bekannte Verwendung von violetten, gelegentlich aber auch von orangefarbenen Lichtfiltern gehört wenigstens zum Teil (Vermeidung sekundärer Spektren bei monochromatischer Beleuchtung) hierher. Es geht aus diesen Ergebnissen (speziell auch aus denen von W.

¹⁾ Siehe H. Scholl, Ann. d. Physik 68, 152 (1899).

²⁾ Der Verfasser wäre auf diesen Einwand nicht so ausführlich eingegangen, wenn er ihm nicht von sehr maßgebender Seite gegen die Möglichkeit einer Chromo-Ultramikroskopie entgegengehalten worden wäre.

Scheffer) deutlich hervor, daß die optimale Wellenlänge von Objekt zu Objekt verschieden ist und experimentell ausprobiert werden muß. Für solvatisierte Emulsoide und analoge komplexe Systeme, in denen die disperse Phase vielfach als ein konzentriertes, selbst komplexes Dispersionsmittel aufgefaßt werden kann, wäre ein Hinweis auf die optimale Wellenlänge zu erhalten durch Bestimmung der Änderung der Dispersion mit Erhöhung der Gesamtkonzentration des ganzen Systems usw.

Bestatigungen für die bessere Sichtbarkeit ultramikroskopischer Teilchen in monochromatischem Lichte kann man weiterhin in einigen Beobachtungen von J. Amann (Koll.-Zeitschr. 7, 70, 1910) finden. Bei Versuchen mit einem Kondensor, der starke chromatische Abweichung zeigte und infolgedessen Spektren im Gesichtsfeld entwarf, fand dieser Forscher folgendes: „Es fällt dabei sofort auf, daß die Mizellen in den verschiedenen Spektralbezirken eine sehr

Fig. 46



Beugung von Licht verschiedener Wellenlänge an einem Spalt

verschiedene Glanzintensität zeigen. Je nach ihrer scheinbaren Färbung glänzen sie stark auf in gewissen Spektralbezirken, während sie in den andern beinahe unsichtbar werden. — Im allgemeinen scheinen die ultramikroskopischen Mizellen im roten und orangeroten, d. h. im langwelligsten Teil des Spektrums am deutlichsten sichtbar zu sein.“ Diese bevorzugte Stellung des langwelligsten Spektralbezirks kann nicht nur auf die größere Helligkeit zurückgeführt werden, da ja das Gelb physiologisch mindestens gleich hell erscheint. Vielmehr ergeben u. a. die mikroskopischen Versuche von W. Scheffer, daß bei ausgesprochen gefärbten Objekten gleichfarbige Beleuchtung besonders stark differenzierend wirkt, genau dasselbe beobachtete J. Amann bei den kupferroten Ultramikronen des Berliner Blaus. Wohl aber nimmt der langwellige Teil in der Ultramikroskopie eine besondere Stellung darum ein, weil langwelliges Licht die breitesten Beugungsstreifen ergibt, wie dies beifolgende bekannte Fig. 46 zeigt. Auch H. Siedentopf spricht in einer neueren Arbeit (Z. f. wissensch. Mikrosk. 29, 42, 1912) von der Verbreiterung, die das Bild einer ultramikroskopisch dünnen Nadel erhält, „wenn

wir Licht von größerer Wellenlänge, also mehr rotes Licht benutzen“ Trotz dieses offenbaren Vorteils langwelliger Strahlen zur Verdeutlichung einer undifferenzierten Struktur sei nochmals darauf hingewiesen, daß keineswegs stets das Deutlichkeitsmaximum bei rotem Licht zu erwarten ist, da es ganz von der Natur der Dispersionskurven abhängt, bei welcher Wellenlänge die maximale Brechungs-differenz auftritt

Weitere, dem Verfasser erst letzthin bekannt gewordene besonders instruktive Beispiele für die monochromatische Auflösung von in gemischtem Lichte diffusen Beugungsstrukturen bieten die sog. Fraunhoferschen Aureolen usw., wie man sie bei der Betrachtung einer Lichtquelle durch angehauchte oder mit Lycopodiumsamen usw. bestreute Glasplatten beobachtet. Von C. Exner (Ber. d. Wien Ak. d. Wiss. 76 [2], 522, 1878) und W. Donle (Wiedem. Ann. 34, 801 (1888), daselbst weitere Literatur) wurde nun festgestellt, daß diese rotlichgelbe Opaleszenzfärbungen zeigenden, bei gemischtem Licht gleichmäßig erhellten Systeme aufgelöst werden bei monochromatischer speziell roter Beleuchtung in ein System von „überaus zahlreichen, durch dunkle oder durch lichtschwächere Zwischenräume getrennten Pünktchen — Die Aureole erscheint nicht mehr kontinuierlich, sondern rotpunktiert auf dunklem Grunde (W. Donle, I. c.)“ Die Theorie, welche W. Donle für diese Erscheinung gibt, ist genau die gleiche, wie sie, ohne Kenntnis dieser interessanten Abarten, oben von neuem zu geben versucht wurde. „Die erwähnten Pünktchen sind in Wirklichkeit kleine erste Beugungsspektren, die noch deutlich rot gesaumt sind, die übrigen Farben geben wegen der Übereinanderlagerung einer Reihe von solchen kleinen Spektren im selben Punktpaar, die ja von verschiedenen, aber analog angeordneten Partien der bestreuten Platte herrühren, möglicherweise auch infolge der Überdeckung durch zweite, nahezu auf dieselbe Stelle treffende kleine Spektren, in ihrer Zusammenwirkung einen gelblichweißen, vielleicht auch schwach orangefarbenen Ton. Nimmt man nun durch ein rotes Glas alle andern Farben außer der roten hinweg, so bleibt offenbar nur der rote Saum jedes dieser kleinen Spektren, während die übrigen Farben und somit der gelblichweiße Rest eines solchen Pünktchens verschwunden ist. Die Aureole erscheint nicht mehr kontinuierlich, sondern rotpunktiert auf dunklem Grunde. Als weiterer Beweis mag noch angeführt werden, daß die Punkterung um so bestimmter auftritt, je besser das Glas nur eine Farbe durchläßt, bei einem hellen roten Glas, das nur ganz schwache Absorption im Grün zeigt, ist dieselbe kaum wahrzunehmen, dagegen tritt dieselbe stets bei Anwendung von Natriumlicht auf.“

Ganz analoge Beobachtungen mit grundsätzlich den gleichen Erklärungen gab C. Exner. In der Zusammenfassung dieser Versuche von J. M. Pernter (Sitz. Ak. Wiss. Wien, 106, IIa, 135, 447, Meteorol. Optik S. 445) heißt es: „Er brachte ein Gitter einiger tausend sehr feiner Nadelstiche vor das Objektiv des Fernrohrs und erhielt so die Fraunhofersche Beugungserscheinung so vergrößert, daß die Aureole

allein das Gesichtsfeld ausfüllte. Brachte man nun ein rotes Glas vor das Auge, so erschien die Aureole nicht gleichmäßig erhellt, sondern zusammengesetzt aus überaus zahlreichen, durch dunkle Zwischenräume getrennten hellen Punktchen.“ C. E. v. n. er nannte diese Erscheinung die „Granulation“ usw. —

Die Hauptschwierigkeit bei der praktischen Anwendung ist die Herstellung genügend intensiven monochromatischen Lichtes. Man konnte an gefarbte Flammen, Bogen usw. denken, doch ist wohl am vorteilhaftesten die Vorschaltung eines sehr kleinen Prismas, oder noch besser Beugungsgitters, dessen Spektrum etwa dieselbe Größe wie die des erleuchteten Gesichtsfeldes hat, so daß ein Vergleich sämtlicher Spektralbezirke gleichzeitig möglich ist, unter möglichst geringster Schwächung der Lichtstärke usw.¹⁾

¹⁾ Es wurde den Verfasser freuen, falls eine der optischen Werkstätten obige Anregung aufnehmen und die konstruktive sowie apparative Seite der Frage durchführen würde.

Viertes Kapitel

Polarisation in kolloiden Systemen.

§ 11 Theoretisches über Polarisation in Dispersoiden.

I All-gemeines Unter der Polarisation eines Lichtstrahles versteht man bekanntlich seine Eigentümlichkeit, in verschiedenen Richtungen des Raumes verschiedene Eigenschaften aufzuweisen. Stellt man sich einen Lichtstrahl als das Resultat lebhaft schwingender Elektronen vor, so finden diese Schwingungen beim natürlichen Lichtstrahl gleichmäßig in jeder Richtung des Raumes senkrecht zur Achse des Strahls statt. Schwingen die Elektronen nur in einer Richtung, d. h. geradlinig in einer zum Strahl senkrechten Ebene, so nennt man den Lichtstrahl linear oder geradlinig polarisiert, die zur Schwingungsrichtung senkrechte Ebene die Friesnelseche Polarisationsebene. Je nach der Drehung, welche ein solcher „planparalleler“ Lichtstrahl um seine Achse erhält, zeigt er offenbar verschiedene Eigenschaften. Finden die Schwingungen nicht in einer Ebene, sondern in einem Raume von elliptischem oder kreisförmigem Querschnitt statt, so spricht man von elliptischer und zirkularer Polarisation. Eine Vorrichtung zur Herstellung solcher Polarisationszustände nennt man Polarisator, eine solche zur Feststellung derselben Analysator¹⁾.

Man erkennt den Polarisationszustand eines Lichtstrahls am bequemsten durch Betrachtung mit dem Nicol, eines aus zwei aneinander gekitteten Kalkspatprismen bestehenden Analysators. Bei geradliniger vollständiger Polarisation ergibt die Drehung des Nicols zweimal vollständiges Auslöschen und zweimal ein Lichtmaximum. Ein gewöhnlicher und ein

¹⁾ Näheres über Polarisation vgl. die Lehrbücher

zirkular polarisierter Strahl geben bei allen Stellungen des Analysators gleiche Helligkeit. Ein nur teilweise linear polarisierter und ein elliptisch polarisierter Strahl geben beim Drehen des Nicols zwei Änderungen der Helligkeit, doch beobachtet man insbesondere nie völlig Dunkelheit. Um nun weiterhin einen zirkular polarisierten von einem gewöhnlichen Lichtstrahl, ferner einen elliptisch polarisierten von einem nur teilweise geradlinig polarisierten zu unterscheiden, muß man die Lichtstrahlen vor ihrem Eintritt in den Analysator durch ein dünnes Gips- oder Glimmerblättchen hindurchschicken (sog. Viertelwellenplättchen, Kompensator). Zirkular polarisiertes Licht unterscheidet sich dann von gewöhnlichem dadurch, daß bei ersterem eine Schwächung des Lichtes beim Drehen des Nicols eintritt, dagegen nicht beim letzteren. Tritt völlige Dunkelheit dabei auf, so ist der Strahl vollständig zirkular polarisiert. Elliptisch polarisiertes Licht unterscheidet sich von teilweise geradlinig polarisiertem Lichte dadurch, daß ersteres bei bestimmter Stellung des Blättchens und Drehen des Nicols vollständig ausgelöscht wird, letzteres jedoch nicht. Teilweise elliptisch polarisiertes Licht endlich unterscheidet sich von teilweise geradlinig polarisiertem Licht dadurch, daß die Stellungen des Nicols, bei denen das Helligkeits- und das Dunkelheitsmaximum eintritt, bei teilweise geradlinig polarisiertem Licht nicht durch das Viertelwellenblättchen geändert werden, wohl aber beim teilweise elliptisch polarisierten.

In dispersen Systemen tritt bei weitem am häufigsten lineare, und zwar sowohl partielle wie totale lineare Polarisation auf.

Von besonderem Interesse ist nun eine Aufzählung der Möglichkeiten, bei denen natürliches Licht teilweise oder ganz in polarisiertes verwandelt werden kann. Es interessiert uns dabei besonders die am häufigsten auftretende lineare Polarisation.

a) Reflexion. Fallen gewöhnliche Lichtstrahlen auf die Oberfläche von gewöhnlichen, nicht metallischen, isotropen Körpern, so sind die reflektierten Strahlen stets teilweise polarisiert. Der Anteil des polarisierten Lichtes variiert mit dem Einfallswinkel und erreicht ein Maximum (totale Polarisation) bei demjenigen Einfallswinkel, für welchen der von

dem reflektierten und dem gebrochenen Strahl eingeschlossene Winkel ein rechter ist (Gesetz von D Brewster) Es ist mit andern Worten die Tangente des Winkels der totalen Polarisation gleich dem Brechungsquotienten der spiegelnden Substanz Je größer letzterer, um so größer die Tangente und der optimale Einfallswinkel Bei spiegelnden Flächen mit großem Brechungsquotienten wird also die Polarisation schon bei geringer Neigung der Fläche zu dem auffallenden Strahl total sein — Bei Metallen und bei andern schon in kleinen Schichten stark undurchlässigen Stoffen (Kohle usw.) findet bei einmaliger Reflexion nie eine vollständige Polarisation statt

b) Brechung Wie aus dem engen Zusammenhang zwischen Spiegelung und Brechung einleuchtet, findet auch bei der Brechung Polarisation statt, und zwar senkrecht zur Einfallslinrichtung, wobei die Polarisationssebenen von gebrochenen und reflektierten Strahlen senkrecht zueinander stehen Die Polarisation der gebrochenen Strahlen ist in der Regel viel schwächer als die der reflektierten Strahlen, insbesondere bei einmaliger Brechung nie vollständig Eine besondere Stellung nimmt die Polarisation bei der Doppelbrechung gewisser Kristalle (Kalkspat usw.) ein, die durch besondere Vollständigkeit, Mannigfaltigkeit und bequeme Herstellung ausgezeichnet ist (vgl. hierzu Kap. 7 über Doppelbrechung in Kolloiden)

c) Beugung Auch bei der einmaligen Beugung tritt eine teilweise Polarisation auf, die in noch unbekannter Weise bemerkenswert stark von der Substanz des Schirmes oder Loches beeinflusst wird¹⁾

d) Emission Endlich ist auch bei der Emission selbstleuchtender Körper z. B. eines glühenden Platindrahtes eine teilweise Polarisation gefunden worden Ob gleiches z. B. für phosphoreszierende Stoffe gilt, ist dem Verfasser nicht bekannt, erscheint aber nicht ausgeschlossen

2. Allgemeines über Polarisation in dispersen Systemen

Eine ganz besondere Stellung nehmen nun disperse, überhaupt Systeme mit großer spezifischer Oberfläche (Lamellen, Faden usw.) in bezug auf die

¹⁾ Siehe O. D. Chwolson, Lehrb. d. Physik, II, 676

Polarisationserscheinung dadurch ein, daß die Hauptursachen für die Polarisation (Spiegelung, Brechung und Beugung) in ihnen in extremer Häufigkeit oder Wiederholung auftreten. Waren nicht die Kristalle mit ihren besonders ausgezeichneten Fähigkeiten zur Polarisation so bequeme Polarisatoren, so wurden disperse Systeme als vortreffliche Ersatzapparate an ihre Stelle treten können. Tatsächlich werden z. B. Systeme von eng aufeinander geschichteten dünnen Glasplatten („Glasplattensatz“) als Polarisatoren (und Analysatoren) benutzt, und ebenso ergibt eine feine Suspension von Mastix in Wasser ein viel gebrauchtes stark polarisierendes Vergleichssystem.

Es liegt diesen Erscheinungen die Tatsache zugrunde, daß der Anteil an polarisiertem Licht, welchen ein Lichtbündel bei erstmaliger Reflexion und Brechung enthält, zunimmt bei einer zweiten und dritten Wiederholung der genannten Vorgänge. So ist z. B. die Polarisation infolge Brechung in einer Glasplatte sehr gering, oft überhaupt kaum nachweisbar, dagegen sehr erheblich bis fast vollständig nach dem Durchgang durch einen Glasplattensatz aus möglichst vielen dünnen Blättchen. Ganz ähnliches gilt für die Polarisation durch Reflexion an Metalloberflächen, auch hier ist häufig bei einmaliger Reflexion eine Polarisation auch unter dem optimalen Winkel überhaupt nicht nachzuweisen, während bei mehrfacher Reflexion sogar totale Polarisation auftreten kann. Beim Blei, Kobalt usw. ist hierfür nur eine kleine Anzahl von Reflexionen nötig, dagegen sehr viele z. B. beim Silber¹⁾. Es erscheint auch einleuchtend, daß bei der „diffusen“ Strahlung, die ein Lichtstrahl beim Durchgang durch ein Dispersoid erhält, der optimale Winkel, bei welchem totale Polarisation durch Reflexion eintritt, häufiger angetroffen werden wird, als bei nur einmaliger Reflexion in gegebener Winkelstellung. Auch die Veränderung der Stellung der reflektierten Oberflächen infolge der Brownschen Bewegung kann in diesem Sinne zur Vervollständigung der Polarisation beitragen. Ähnliches gilt für die Polarisation infolge wiederholter Beugung, so daß z. B. eine Zunahme derselben mit steigender Konzentration theoretisch erwartet werden konnte (siehe Beispiele hierfür weiter unten S. 225 ff). „Dieses

¹⁾ Vgl. O. D. Chwolson, *Lehrb. d. Physik II*, 877

Resultat ist leicht vorauszusehen, da das von einem Teilchen abgebeugte Licht dazu beiträgt, die andern zu erleuchten, und da diese sukzessiven Beugungen die zu beobachtende Polarisation immer deutlicher und deutlicher machen müssen“ (A. Cotton und H. Mouton, *Les Ultramicroscopes*, Paris 1906, S. 170).

Allerdings stehen diesen Vorteilen für eine ergiebige Polarisation in dispersen Systemen auch gewisse Nachteile entgegen. So wird z. B. bei der Polarisation durch Reflexion ein total polarisierter Strahl völlig ausgelöscht, wenn er auf eine zweite Reflexionsebene fällt, die um 90° gegen die erste Reflexionsebene gedreht liegt. Es kann also auch eine Vernichtung der Polarisation durch zu häufige Wiederholung des zur Polarisation führenden Vorganges eintreten. Dies gilt speziell für die Polarisation durch wiederholte Beugung, die wichtigste Ursache der Polarisation in kolloiden Systemen. Beimehrmaligem Durchgang durch beugende Dispersoide bleibt zwar, wie J. L. Soret¹⁾ gezeigt hat, die Lage der Polarisationsebene und der Winkel maximaler Polarisation derselbe, doch kann der Betrag der Polarisation erheblich abnehmen. Insbesondere gelten diese die Polarisation hemmenden Einflüsse für Dispersoide von großer Konzentration, wie weiter unten gezeigt werden wird, ergeben genügend verdünnte hochdisperse Systeme trotz unzählbar häufiger Wiederholung des Beugungsvorganges totale Polarisation. Andererseits läßt sich also von vornherein eine Abnahme der Polarisation bei zu dichter Lagerung der Teilchen erwarten.

Daß fernerhin auch eine anisodimensionale Gestalt, z. B. längliche Form der Teilchen, die Totalität der Polarisation verhindern kann, ist von Lord Rayleigh²⁾ theoretisch gezeigt worden.

In der klassischen Physik pflegt man diese Polarisationsphänomene in Dispersoiden als Polarisationen bei der sog. „innern Diffusion des Lichtes in tuben Medien“ zu bezeichnen, ohne im einzelnen die Anteile zu trennen, welche Reflexion, Brechung und Beugung an diesen Erscheinungen haben. Als der wichtigste Fall einer solchen Polarisation durch „innere

¹⁾ J. L. Soret, *Ann. chim. et phys.* [6] 14, 503 (1888).

²⁾ Lord Rayleigh, *Phil. Mag.* [5] 47, 383 (1899).

Diffusion“ erscheint die Polarisation des diffusen Himmelslichtes — ein außerordentlich eingehend behandeltes Problem der kosmischen Physik (siehe weiter unten)

Man kann bei Betrachtung der Polarisationsphänomene in dispersen Systemen zunächst die Gesamtpolarisation des ganzen Dispersoids untersuchen. Die mikro- und ultramikroskopische Sichtbarmachung ermöglicht aber sodann auch das Studium der Polarisation individueller disperser Teilchen. Die hierbei auftretenden Erscheinungen der Einzelpolarisation sollen nach Besprechung der Gesamtpolarisation geschildert werden.

Die Methodik zur Untersuchung der Gesamt- und Einzelpolarisation in dispersen Systemen unterscheidet sich nicht von der der gewöhnlichen Polarisationsbeobachtungen und -messungen. Wegen Einzelheiten muß auf die Lehrbücher und speziell auf die weiter unten zitierten Abhandlungen verwiesen werden. Falls nicht anders bemerkt, beziehen sich die wiedergegebenen Zahlen stets auf die Polarisation, die man bei orthogonaler Stellung des Polarisators (resp. bei einer Neigung von 0°) beobachtet.

§ 12. Experimentelles über Gesamtpolarisation in Dispersoiden

1 Experimentelles über Polarisation in gasförmigen Dispersoiden

Zu den frühesten und am eingehendsten in bezug auf Polarisation studierten dispersen Systemen gehören gasförmige Systeme wie z. B. Nebel, Rauch, insbesondere das komplexe gasförmige Dispersoid der Erdatmosphäre. Ziehen wir zunächst solche Systeme in Betracht, deren Polarisation im Laboratorium nahe untersucht worden ist, so sind als die ersten dieser Art Weihrauch und Tabakrauch usw. zu nennen, an denen bereits im Jahre 1860 G. Govi¹⁾ lineare Polarisation feststellte. Diese Arbeiten blieben indessen unbeachtet und 9 Jahre später unternahm J. Tyndall²⁾, anscheinend ohne Kenntnis der Arbeiten von Govi, seine berühmten Untersuchungen über Nebel, die auf photo-

¹⁾ G. Govi, Compt. rend. 51, 36, 669 (1860)

²⁾ J. Tyndall, Phil. Mag. [4] 37, 385 ff. (1869)

chemischem Wege durch Zersetzung z. B. von Amylnitrit mit Salzsäuregas usw. bei intensiver einseitiger Belichtung erzeugt werden. Wurden die Verdünnungen der Reaktionskomponenten recht hoch gewählt, so entstanden zunächst schon blau gefarbte, sehr hochdisperse Wolken, die mit zunehmender Konzentration zu grober dispersen weißlichen Nebeln sich umbildeten. Von besonderem Interesse sind nun die Polarisationsphänomene dieser Wolken.

Bei Betrachtung zunächst des von den hochdispersen blauen Wolken ausgesandten Lichtes mit einem Analysator erwies sich das letztere als geradlinig polarisiert, außerdem aber, und zwar speziell in den ersten hochst dispersen Stadien als total polarisiert. Bemerkenswert war ferner, daß der optimale oder totale Polarisationswinkel ein Rechter war, d. h. daß bei Betrachtung vertikal zur Langsrichtung des „Tyndallkegels“ die Polarisation ihr Maximum hatte. Auch bei schräger Betrachtung des Kegel konnte polarisiertes Licht nachgewiesen werden, indessen um so weniger, je kleiner der Beobachtungswinkel zur Achse des Lichtkegels war.

Von großem Interesse sind nun die Veränderungen, welche der Polarisationszustand bei der allmählichen Kondensation, d. h. bei der Vergrößerung des Dispersitätsgrades und gleichzeitigen Erhöhung der Konzentration durchmachte. Allmählich, während die blaue Farbe der hochdispersen Systeme verschwand und einem weißlichen Grau Platz machte, wurde bei vertikaler Betrachtung des Kegels die Polarisation immer unvollständiger. Im Endzustande, bei dem sich dicke weiße Nebel gebildet hatten, konnte zuweilen bei vertikaler Betrachtung überhaupt keine Polarisation mehr wahrgenommen werden. Wohl aber wurde eine Polarisation wahrgenommen, wenn man dann den Winkel schräg zur Lichtachse einstellte. Der Winkel der maximalen Polarisation veränderte sich mit andern Worten bei Verringerung des Dispersitätsgrades und Erhöhung der Konzentration, und zwar wurde er (gegen die Einfallsrichtung gesehen), in allen Fällen kleiner. So betrug er in einem Falle am Schluß des Experiments statt 90° nur noch 12° oder 13° . Bei Schießpulverrauch nahm er mit steigender Konzentration ab von 63° auf 50° , 47° , 42° und 38° .

Wichtig ist der Nachweis von J. Tyndall, daß die geschilderten Polarisationszustände regelmäßig und in gleicher

Weise auftreten, gleichgültig von welcher Beschaffenheit, speziell auch von welchem Brechungsvermögen die betreffenden kleinen Teilchen sind, die das Licht bei einseitiger Beleuchtung polarisieren. In der Tat verhielten sich die aller- verschiedensten Dispersoide ganz gleichartig. Über die theoretische Bedeutung dieses interessanten Resultates siehe weiter unter § 13.

Eine andere Art gasförmiger Dispersoide wurde von A. Bock¹⁾ in bezug auf Polarisation untersucht. Bringt man nach R. von Helmholtz²⁾ in die Nähe eines z. B. aus einer Düse ausstromenden Wasserdampfstrahles Säuren, Salze usw., so nimmt derselbe bei geeigneter Verdünnung prachtvolle Farben an, von denen ein Blau besonders auffällig und stabil ist. (Es handelt sich dabei um die Kondensation des Wasserdampfes, um die elektrisch geladenen Teilchen der genannten Stoffe, siehe hierzu Kap. 8.) Untersucht man zunächst bei gewöhnlichem diffusen Tageslicht den Polarisationszustand des von dem Dampfstrahl ausgesandten Lichtes, so findet man in keiner Richtung merkliche Polarisation. Bei einseitiger (Tyndall-)beleuchtung jedoch findet ebenfalls senkrecht zur Lichtrichtung starke Polarisation statt.

Von besonderem Interesse ist noch die Feststellung, daß nur die roten, gelben und grünen Strahlen des gemischten Lichtes polarisiert erscheinen, nicht jedoch die blauen und violetten Strahlen.

Es ergibt sich aus diesen wichtigen Arbeiten über die Polarisation nichtmetallischer gasförmiger Dispersoide, daß wir es bei Systemen mit typisch kolloidem Dispersitätsgrade mit einer durch Beugung entstandenen Polarisation zu tun haben. Wie weiter unten gezeigt werden wird, gilt dies auch für nichtmetallische Kolloide mit flüssigem Dispersionsmittel. Erst bei Zustandsänderungen, speziell Dispersitätsverringerungen kolloider Systeme, können Polarisationserscheinungen auftreten, die auf die Wirkung normaler Reflexion und Brechung zurückzuführen sind.

Man kann die Tatsache, daß kolloide und höhere disperse Systeme (von Metallsolen einstweilen abgesehen) bei der Be-

¹⁾ A. Bock, Wiedem. Ann. d. Physik 68, 671 (1899).

²⁾ R. von Helmholtz, Wiedem. Ann. d. Physik 32, 9 (1887).

leuchtungsanordnung des Tyndallkegels vollständig polarisiertes Licht senkrecht zur Beleuchtungsachse geben, als Charakteristikum des „eigentlichen“ Tyndallkegels benutzen, im Gegensatz zu der seitlichen Strahlung weniger disperser Systeme, z B eines gewöhnlichen Staubkegels, der eine nur partielle Polarisation zeigt. Findet man also totale lineare Polarisation senkrecht zur Strahlenrichtung, so kann man mit einiger Sicherheit schließen, ein System von kolloiden oder noch höhern Dispersitätswerten vor sich zu haben. Natürlich handelt es sich hier nur um ein qualitatives Kennzeichen, das streng nur sehr verdünnte Dispersoide ergibt, entsprechend den obigen Ausführungen über den Einfluß der Konzentration. In Wirklichkeit wird man bei der quantitativen polariskopischen Untersuchung von Tyndallkegeln sehr verschiedene Grade von Totalität der Polarisation finden.

Anhangsweise sei noch kurz auf die analogen Polarisationerscheinungen hingewiesen, welche das kosmische Dispersoid der Erdatmosphäre zeigt¹⁾. Zunächst findet sich auch hier das Maximum der Polarisation in einem Winkel von 90° zur Richtung der einfallenden Strahlen (Es handelt sich natürlich nicht um die Polarisation der direkten Sonnenstrahlen, sondern um die des diffusen Himmelslichtes.) Ferner nimmt auch hier die Vollständigkeit der Polarisation ab, falls das reine Himmelsblau durch Dunst usw weißlich verschleiert wird, d h falls grober disperse Teilchen in der Atmosphäre schweben. Der größere Wechsel speziell an atmosphärischer Feuchtigkeit im Sommer findet seinen Ausdruck in der viel variableren Polarisation des Himmelslichtes zu dieser Zeit als im Winter. Insbesondere ist endlich auch die Abhängigkeit der Polarisation des Himmelslichtes von der Wellenlänge außerordentlich ähnlich derjenigen, wie sie z B von A Bock für den blauen Dampfstrahl gefunden wurde. Nach J M Pernter (1 c) ist die Polarisation des weißlichen Himmelslichtes bei weitem am stärksten im Rot, um mit Abnahme der Wellenlänge ebenfalls erheblich abzunehmen. Als einziger Unterschied zwischen

¹⁾ Aus der überreichlichen Literatur über diesen Gegenstand sei nur genannt die fundamentale Arbeit von J M Pernter, Denkschr Ak d Wiss Wien 73, 301 (1901), in der sich weitere Literaturangaben finden. Vgl auch die Lehrbücher der Physik (z B O D Chwolson, 2, 883) und die der kosmischen Physik.

dem Verhalten usw. der Nebel von J. Tyndall und A. Bock und dem des Himmelslichtes ist nach J. M. Pernter die Tatsache zu nennen, daß bei groben dispersen Systemen der ersten Art ein Zustand eintritt, bei dem senkrecht zur Richtung des Lichtstrahles überhaupt keine Polarisation mehr zu beobachten ist, während J. M. Pernter auch bei relativ trübem Himmelslicht immer noch einige Polarisation fand. Den Grund hierfür sieht dieser Forscher in der viel größeren Gleichmäßigkeit (Isopsegmie) der natürlichen Wolken, verglichen mit den künstlich erzeugten, bei Besprechung der Polarisation in flüssigen Dispersoiden wird hierauf noch näher eingegangen werden (siehe weiter unten S. 225).

2. Experimentelles über Gesamtpolarisation in flüssigen, nichtmetallischen Dispersoiden

Zur Untersuchung der Gesamtpolarisation in flüssigen Dispersoiden sind insbesondere Mastixsuspensionen, wie man sie durch Eintropfen verdünnter alkoholischer Lösungen in destilliertes Wasser herstellt, vielfach benutzt worden. Die Polarisation in solchen Systemen wurde untersucht besonders eingehend von J. M. Pernter¹⁾, ferner von E. Müller²⁾. Messungen der Gesamtpolarisation an andern groben Dispersoiden sowie nichtmetallischen kolloiden Systemen stellten an R. Threlfall³⁾ (Eisenhydroxydsol), F. Ehrenhaft⁴⁾ (Arsen-trisulfidsol, Kieselsäure, Eisenhydroxydsol) und E. Müller^{1 c)} (Kupfernatrumsilikat in wäßriger Lösung). Da das polaroskopische Verhalten dieser Systeme trotz ihrer großen chemischen Verschiedenartigkeit sehr ähnlich ist, seien sie gemeinschaftlich besprochen.

Soweit bekannt, zeigen alle diese Systeme lineare Polarisation.

I. Größe des Winkels maximaler Polarisation in nichtmetallischen wäßrigen Dispersoiden. In Mastixsuspensionen beträgt nach den Messungen von J. M. Pernter und E. Müller der Winkel maximaler Polarisation stets 90° . Man erhält also die größte Menge polarisierten Lichtes

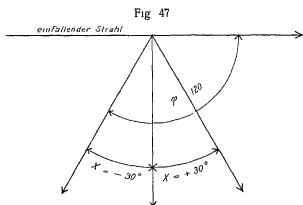
¹⁾ J. M. Pernter, Denkschr. Ak. d. Wiss. Wien 73, 301 (1901).

²⁾ E. Müller, Ann. d. Physik [4] 24, 1 (1907).

³⁾ R. Threlfall, Phil. Mag. 38, 445 (1894).

⁴⁾ F. Ehrenhaft, Ann. d. Physik 21, 489 (1903).

bei senkrechter Betrachtung des Lichtkegels, während bei einer Neigung des Polariskopes sowohl in die Richtung als auch gegen die Richtung des einfallenden Strahles die Polarisation schwächer wird. Zuweilen wird der Winkel von 90° als Nullage notiert, und die Abweichung von ihr als Neigung χ des Polariskopes bezeichnet, die positiv und negativ gerechnet werden kann, wie dies Fig 47 zeigt. Im vorliegenden Buche ist indessen stets der Winkel φ als Charakteristikum der Neigung des Polariskops gewählt worden, φ ist also $90 + \chi^\circ$ bei stumpfen Winkeln in der Richtung des einfallenden Strahles, dagegen $90 - \chi^\circ$ bei spitzen Winkeln bei derselben Blick-



richtung. In den Figuren ist dabei konsequent angenommen worden, daß der einfallende Lichtstrahl von links kommt¹⁾

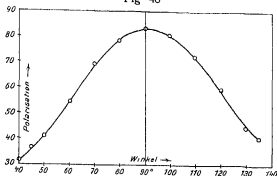
Tab 12

Abhängigkeit der Polarisation eines Mastixsuspensions vom Winkel zum einfallenden Strahl
(nach E. Muller)

| 40° | 45° | 50° | 60° | 70° | 80° | 90° | 100° | 110° | 120° | 130° | 135° |
|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| 0.312 | 0.365 | 0.410 | 0.544 | 0.687 | 0.787 | 0.731 | 0.812 | 0.724 | 0.597 | 0.448 | 0.409 |

¹⁾ In der Arbeit von E. Muller ist umgekehrt die Richtung des einfallenden Strahles von rechts, sowie eine entgegengesetzte Notierung der Vorzeichen von χ gewählt. Die Tabellen sind obigen Festsetzungen entsprechend konsequent umgeschrieben, die Figuren umgezeichnet worden. Bezüglich einiger Korrekturen der benutzten Werte von φ vgl. die Originalabhandlung.

Fig 48



Abhängigkeit der Polarisation eines Mastixsuspensoids vom Winkel zum einfallenden Strahl (nach E. Müller)

Tab 13

Abhängigkeit der Polarisation bei nichtmetallischen Kolloiden vom Winkel zum einfallenden Strahl
($90^\circ = 0$)

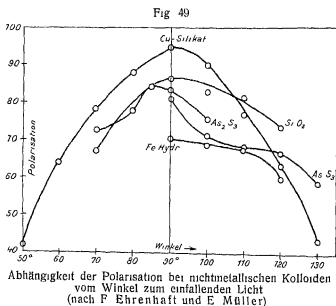
| Arsentrisulfidsol (F. Ehrenhaft) | | | | Eisenhydroxydsol (F. Ehrenhaft) | |
|-------------------------------------|-------|------|---------------------|------------------------------------|-------|
| I | | II | | | |
| q | P | q' | P | q | P |
| 70° | 0.725 | 90° | 0.808 | 90° | 0.701 |
| 80° | 0.780 | 100° | 0.715 | 100° | 0.688 |
| 85° | 0.844 | 110° | 0.686 | 110° | 0.682 |
| 90° | 0.838 | 120° | 0.670 ¹⁾ | 120° | 0.602 |
| 100° | 0.757 | 130° | 0.589 | | |

| Kieselsäure (F. Ehrenhaft) | | Kupfernatrumsilikat (E. Müller) | |
|-------------------------------|-------|------------------------------------|-------|
| q' | P | q | P |
| 70° | 0.669 | 50° | 0.427 |
| 80° | 0.788 | 60° | 0.639 |
| 90° | 0.857 | 70° | 0.783 |
| 100° | 0.829 | 70° | 0.883 |
| 110° | 0.817 | 90° | 0.944 |
| 120° | 0.737 | 100° | 0.900 |
| | | 110° | 0.768 |
| | | 120° | 0.633 |
| | | 130° | 0.435 |

¹⁾ In der Originalfigur von F. Ehrenhaft findet sich statt 670 ein Wert von ca. 620 eingezeichnet

Tabelle 12 und Fig 48 zeigt dies Verhalten bei einem 0.04%igen Mastixsuspensoid nach Messungen von E Müller, P ist der Bruchteil des polarisierten Lichtes, vollständige Polarisation = 1 gesetzt. Die Kurve zeigt eine zu 90° fast symmetrische Gestalt.

Bei nichtmetallischen typischen Kolloiden ist die Lage des Polarisationsmaximums nach den Versuchen von R Thielefall, E Müller und F Ehrenhaft eine ähnliche, wie voranstehende



Tab 13 für Arsentrisulfidsol, Eisenhydroxydsol, Kieselsäure und Kupfernatriumsilikatsol zeigen. Deutlicher ergibt sich das Verhalten aus Fig 49. Es zeigt sich, daß beim Arsentrisulfidsol, dem einzigen ausgesprochen suspensoiden Sol, das Polarisationsmaximum bei einem etwas kleinern Winkel (ca 87°) liegt. Ob dies mehr als Zufall ist, mußte durch neue umfassendere Messungen sichergestellt werden. Ebenfalls fehlen die so besonders wichtigen Messungen über die Variation des maximalen Polarisationswinkels mit dem Dispersitätsgrad nichtmetallischer Kolloide. Nicht einmal Messungen über die eventuelle Variation des Winkels bei spontanen Zustandsände-

ungen (z. B. beim Altern) hat der Verfasser finden können¹⁾. Es ist anzunehmen, daß sich wäßrige Kolloide analog den Tyndallschen Nebeln verhalten werden, insofern als auch hier mit abnehmendem Dispersitätsgrad das Polarisationsmaximum sich bei kleineren Winkeln einstellen wird. Auch über die Abhängigkeit des Winkels maximaler Polarisation von der Konzentration des Systems, sowie schließlich von der Intensität des einfallenden Lichtes liegen für nichtmetallische flüssige Dispersoide Messungen nicht vor.

Endlich seien noch einige Beobachtungen mitgeteilt, die sich auf die Abhängigkeit des maximalen Polarisationswinkels von der Wellenlänge des benutzten Lichtes beziehen. Es ergibt sich das sehr interessante Resultat, daß das Maximum für verschiedene Wellenlängen z. B. bei Mastixdispersionen bei verschiedenen Winkeln zum einfallenden Strahl liegt, bemerkenswerterweise aber erst bei höheren Konzentrationen dieser Systeme. Nach J. M. Pernter (l. c.) nimmt bei Mastixsuspensionen bis zu 15% der Betrag der Polarisation bei allen Wellenlängen ab mit wachsender Neigung des Polarisokopes über 90°. Für 3 und 6%ige Dispersoide erhielt dieser Forscher indessen folgende Resultate (Tab. 14).

Tab. 14
Abhängigkeit der Polarisation von Licht verschiedener Wellenlänge bei konzentrierten Mastixsuspensionen vom Winkel zum einfallenden Strahl
(nach J. M. Pernter)

| φ | 3 % P | | | | φ | 6 % P | | | |
|-----------|----------|---------|--------|--------|-----------|----------|---------|--------|--------|
| | Weiß | Violett | Grün | Rot | | Weiß | Violett | Grün | Rot |
| 90° | 0 8702 | 0 6630 | 0 7558 | 0 8028 | 90° | 0 6626 | 0 3955 | 0 5678 | 0 7660 |
| 97° | 0 7771 | 0 7466 | 0 7793 | 0 7547 | 97° | 0 6101 | 0 4741 | 0 6184 | 0 6561 |
| 105° | 0 7547 | 0 6401 | 0 7022 | 0 6717 | 105° | 0 6018 | 0 3551 | 0 5045 | 0 4540 |

¹⁾ Überhaupt wäre ein systematisches experimentelles Studium der Gesamtpolarisation in kolloiden Systemen bei Variation von Art des Kolloids, Dispersitätsgrad, Konzentration, Wellenlänge und Intensität des angewandten Lichtes ebenso interessant wie dankbar. Einzuschließen waren aus mehrfachen Gründen auch nichtwäßrige Dispersoide.

Im Violett und Grün liegt also das Polarisationsmaximum nicht bei 90° , sondern bei einem etwas größeren Winkel, diese Erscheinung wird um so deutlicher, je konzentrierter das System ist. Auch hier waren ausführlichere Untersuchungen von großem Interesse.

Nach den mehr qualitativen Beobachtungen von R Threlfall (I c) an groberen Dispersionen liegt das Maximum der Polarisation hier anscheinend unter allen Umständen in der Nähe von 90° zum einfallenden Strahl.

II Betrag der Polarisation in nichtmetallischen wäßrigen Dispersoiden. Was zunächst die Abhängigkeit des Betrages der Polarisation von der speziellen Beschaffenheit des Dispersoids (suspensoid, emulsoid, schwach oder stark solvatisiert usw.) anbetrifft, so ergibt sich aus den spärlichen diesbezüglichen Resultaten in Tab 12 und 13 kein deutlicher Unterschied zwischen den einzelnen Klassen dieser Systeme. Die höchsten Zahlen finden sich bei Kieselsäure und Kupfernatriumsilikatsol (857 und 944), so daß man meinen konnte, in emulsoiden, stark solvatisierten Systemen die stärkste Polarisation zu beobachten. Indessen sind von J M Pernter (I c) auch Mastixsuspensioide gemessen worden, die im Maximum für weißes Licht Polarisationswerte von ca. 95 zeigten. Nach den oben besprochenen Untersuchungen von J Tyndall ist ein besonderer Einfluß der chemischen Zusammensetzung des Dispersoides nicht zu erwarten, wenn schon mit dieser Bemerkung keineswegs der eingehenderen Untersuchung dieser Frage vorgegriffen werden soll.

Über die ganz besonders wichtige Abhängigkeit des Polarisationsbetrages vom Dispersitätsgrad liegen einige Beobachtungen vor, die sich auf die nur qualitativ charakterisierte Dispersitätsverringerung beim Altern von Mastixsuspensoiden beziehen. Von J M Pernter (I c) wurde die Polarisation (bei 90°) einer Serie dieser Systeme untersucht: a) gleich nach der Herstellung, b) nach 4 Stunden, c) nach ca. 1 Tag. Die Resultate (für weißes Licht) sind in Tab 15 wiedergegeben.

Ein Vergleich der Horizontalreihen ergibt ziemlich komplizierte Resultate. Bei dem verdünntesten der angewandten Suspensioide (0.25) zeigt sich nach 4 Stunden ein Minimum der Polarisation, während der Betrag bei den andern Systemen mit steigendem Alter abnimmt. Letzteres Verhalten wurde dem

Tab 15
Einfluß des Alters auf die Polarisation von Mastix-
suspensoiden (nach J M Pernter)

| I (nach Herstellung) | | II (nach 4 Stunden) | | II (nach ca 1 Tag) | |
|----------------------|--------|---------------------|--------|--------------------|--------|
| Konz % | P | Konz % | P | Konz % | P |
| 0 25 | 0 9511 | 0 25 | 0 9293 | 0 25 | 0 9483 |
| 0 5 | 0 9373 | 0 5 | 0 9278 | 0 5 | 0 9157 |
| 1 0 | 0 9078 | 1 0 | 0 8840 | 1 0 | 0 9157 |
| 2 0 | 0 7902 | 2 0 | 0 7826 | 2 0 | 0 8406 |
| 3 0 | 0 7314 | | | 3 0 | 0 7349 |

von J Tyndall an Nebeln beobachteten entsprechen Auch J M Pernter ist allgemein der Ansicht, daß das Vorhandensein grober disperser Teilchen den Betrag der Polarisation herabsetzt, entsprechend übrigens zahlreichen Beobachtungen über die Polarisation des Himmelslichtes bei Anwesenheit groberer Himmelsdispersioide (Regentropfen, Schnee usw., siehe J M Pernter, l c S 310) Immerhin verdient die Frage eine erneute experimentelle Untersuchung¹⁾ (Über den Einfluß der Konzentration spez der Reaktionskomponenten und die auf ihn zurückzuführende Variation des Dispersitätsgrades des entstehenden Systems vgl folgenden Abschnitt)

Die Konzentration beeinflusst den Betrag der Polarisation in nichtmetallischen wäßrigen Dispersoiden derart, daß mit steigender Konzentration die Polarisation abnimmt, entsprechend J Tyndalls Versuchen an Nebeln Tabelle 16

Tab 16
Abhängigkeit der Polarisation in Mastixsuspensoiden von der Konzentration (nach J M Pernter)

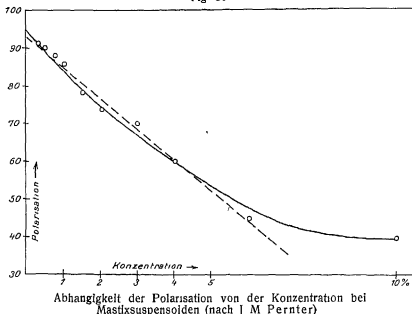
| Konz | 0 33% | 0 5% | 0 75% | 1 0% | 1 5% | 2 0% | 3 0% | 4 0% | 6 0% | 10 0% |
|-----------|----------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| I P beob | 0 911 | 0 902 | 0 881 | 0 861 | 0 784 | 0 741 | 0 698 | 0 602 | 0 449 | 0 399 |
| P ber | 0 905 | 0 892 | 0 873 | 0 854 | 0 815 | 0 777 | 0 699 | 0 623 | 0 469 | — |
| II P beob | 0 915(?) | — | 0 917 | 0 889 | 0 843 | 0 815 | 0 722 | 0 659 | — | — |
| P ber | 0 926 | — | 0 906 | 0 888 | 0 851 | 0 815 | 0 743 | 0 671 | — | — |

¹⁾ Vergleiche das Verhalten der Metallsol (S 231), bei denen ein Maximum der Polarisation bei mittleren Dispersitätswerten aufzutreten scheint, so daß auch hier analoge Erscheinungen zu vermuten sind

gibt zwei besonders vollständige Versuchsreihen an Mastixsuspensoiden von J M Pernter

Die graphische Darstellung der Pernterschen Versuche (Fig 50) zeigt, daß wenigstens bis zu einer Konzentration bis zu 6% (einer für Suspensioide außerordentlich hohen Konzentration¹⁾) die Polarisation linear abhängig ist von der Konzentration. Ist M das Polarisationsmaximum bei unendlich kleiner Konzentration (s w u), so ist die Abnahme der Polarisation $M - P$ direkt proportional der Konzentration c ,

Fig 50



es gibt die Gleichung

$$M - P = k \cdot c \quad \text{resp} \quad P = M - k \cdot c$$

In Tab 16 sind die entsprechend berechneten Werte mit aufgeführt worden, die Übereinstimmung ist befriedigend

Für nichtmetallische typische Kolloide liegen derartige Messungen noch nicht vor

Von besonderem Interesse erscheint die Variation des Polarisationsgrades mit der Wellenlänge des benutzten Lichtes

¹⁾ Bezüglich des Verhaltens kleinster Konzentrationen vergleiche weiter unten S 228 und 255

Auch hier liegen einstweilen nur Beobachtungen an Mastixsuspensionsen von J M Pernter vor Tab 17 und Fig 51 geben zwei der genauesten seiner Versuchsreihen wieder

Tab 17
Abhängigkeit der Polarisation in Mastixsuspensionsen von der Wellenlänge des Lichtes
(nach J M Pernter)

I Neigung des Polarisators senkrecht (90°) zur Richtung des einfallenden Strahles

| Konz % | Weiß | Violett | Grün | Rot |
|--------|--------|-----------|--------|--------|
| 0.5 | 0.9593 | 0.8599 | 0.9489 | 0.9272 |
| 1.0 | 0.9385 | 0.8599(?) | 0.9403 | 0.8934 |
| 3.0 | 0.8202 | 0.6639 | 0.7558 | 0.8028 |
| 6.0 | 0.6626 | 0.3955 | 0.5678 | 0.7660 |

II Neigung des Polarisators $+15^\circ$ zur Richtung des einfallenden Strahles

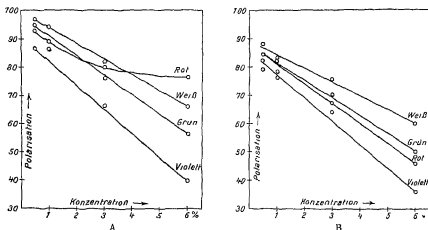
| Konz % | Weiß | Violett | Grün | Rot |
|--------|--------|---------|--------|--------|
| 0.5 | 0.8780 | 0.7912 | 0.8443 | 0.8261 |
| 1.0 | 0.8231 | 0.7760 | 0.8339 | 0.7638 |
| 3.0 | 0.7547 | 0.6401 | 0.7022 | 0.6717 |
| 6.0 | 0.6018 | 0.3551 | 0.5045 | 0.4540 |

Die graphische Darstellung dieser Resultate (Fig 51) ergibt zunächst bei orthogonaler Einstellung des Polarisators (A) die annähernd lineare Abhängigkeit der Polarisation von der Konzentration auch für die einzelnen Spektralbezirke, mit Ausnahme der langwelligen Teile, speziell des Rots. Hier ergibt sich eine höhere Funktion, die bewirkt, daß die Schwächung der Polarisation bei Konzentrationszunahme im Roten immer kleiner wird, so daß schließlich (bei 6%) die Polarisation im Rot am stärksten ist. Es sei hinzugefügt, daß auch auf Grund anderer Versuchsreihen J M Pernter zum Schluß gelangt, daß bei Mastixdispersionen, „die schon als weißlich zu bezeichnen sind“ (d. h. 2% und mehr enthalten), die Polarisation im Rot am stärksten ist, stärker sogar als im gemischten weißen Licht, und zusehends abnimmt, je kürzwelliger das Licht ist. In der Tat ergibt sich die Reihenfolge Rot $>$ Weiß $>$ Grün $>$ Violett. — Dieser Satz gilt nicht für ver-

dünnte Systeme, die nach den Pernterschen Versuchen noch ziemlich unregelmäßige Resultate geben, wenn schon hier am häufigsten die Reihenfolge Weiß < Grün > Rot > Violett auftritt. Bei verdünnten Dispersoiden liegt also das Polarisationsmaximum im Grün. Diese Reihenfolge kommt auch zur Beobachtung, wenn man die Polarisation nicht bei 0° , sondern bei $+15^\circ$ Neigung bestimmt, wie Fig 51, B zeigt. Hier ist auch die Konzentrationsfunktion im Rot anscheinend ebenfalls eine lineare.

Endlich ist noch in Tab 18 der Einfluß der Intensität

Fig 51



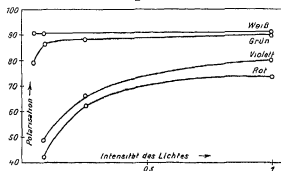
Abhängigkeit der Polarisation in Mastixsuspensionen von der Wellenlänge des Lichtes, A bei senkrechter Stellung, B bei $+15^\circ$ Neigung des Polarskopes (nach J. M. Pernter)

des Lichtes auf den Betrag der Polarisation bei orthogonaler Betrachtung wiedergegeben, ebenfalls für Mastixsuspensionen nach J. M. Pernter. Aus den ziemlich verwickelten Resultaten geht zunächst hervor, daß in verdünnten Mastixsuspensionen (bis 10%) der Betrag des polarisierten Lichtes zunimmt mit steigender Lichtintensität, und zwar für alle (sichtbaren) Spektralbezirke, besonders stark aber an beiden Enden des Spektrums, im Violett und im Rot. Am schwächsten ist diese Zunahme im gemischten weißen Licht. Bei konzentrierteren Systemen nimmt im weißen Licht die Polarisation im Gegenteil ab mit steigender Intensität, während im Rot und Violett wieder wie in verdünnten Systemen eine Zunahme erfolgt. Ganz

Tab 18
Abhängigkeit der Polarisation bei Mastixsuspensionen von der Intensität des Lichtes
(nach J M Pernter)

| Intensität | 0.5 % | 1 % | 3 % | 6 % |
|------------|--------|--------|--------|--------|
| Weiß | | | | |
| 0.045 | 0.9063 | 0.8581 | 0.7501 | 0.5476 |
| 0.09 | 0.9078 | 0.8625 | 0.7349 | 0.5476 |
| 1.00 | 0.9092 | 0.8783 | 0.6984 | 0.5214 |
| Violett | | | | |
| 0.045 | — | — | 0.3074 | — |
| 0.09 | 0.4258 | 0.5635 | 0.4274 | 0.1392 |
| 0.55 | 0.6252 | 0.6639 | 0.4586 | 0.1616 |
| 1.00 | 0.7349 | 0.7139 | 0.4617 | 0.2232 |
| Grün | | | | |
| 0.045 | 0.7986 | — | 0.5835 | 0.4352 |
| 0.09 | 0.8607 | 0.8368 | 0.7046 | 0.4985 |
| 0.25 | 0.8805 | 0.8704 | 0.6934 | 0.5000 |
| 1.00 | 0.8934 | 0.8712 | 0.6756 | 0.5255 |
| Rot | | | | |
| 0.045 | — | — | — | 0.4131 |
| 0.09 | 0.4936 | 0.5314 | 0.5948 | 0.5821 |
| 0.25 | 0.6626 | 0.6508 | 0.6351 | 0.6534 |
| 1.00 | 0.7986 | 0.7705 | 0.7524 | 0.6613 |

Fig 52



Abhängigkeit der Polarisation in einem 0.5%igen Mastixsuspension von der Intensität des Lichtes (nach J M Pernter)

kompliziert liegen die Verhältnisse im Grun, insofern als hier bei mittleren Konzentrationen (3⁰/₀) ein Maximum der Polarisation auftritt. Ein Beispiel dieser Verhältnisse bei 0.5% Mastsix zeigt Fig 52.

Entsprechende Versuche an andern Kolloiden mit nicht-metallischer disperser Phase sind nicht bekannt. Für verdünnte Suspensioide ist anzunehmen, daß auch bei ihnen stets die Polarisation zunehmen wird mit steigender Intensität des Lichtes.

3. Experimentelles über die Gesamtpolarisation metallischer Kolloide

Wie mehrfach hervorgehoben, nehmen die Metalle in optischer Beziehung eine derartige Sonderstellung ein, daß auch die Besprechung der Polarisationsphänomene, welche sie in dispersem Zustand zeigen, in einem besondern Abschnitt gerechtfertigt erscheint. Experimentell untersucht wurde die Gesamtpolarisation in Metalldispersoiden von R Threlfall¹⁾ (Gold, elektrisch zerstaubtes Platin usw.), K Stoeckl und L Vanino²⁾ (Gold), F Ehrenhaft³⁾ (Gold, Platin, Quecksilber, Kupfer), E Müller⁴⁾ (Gold, Silber, Platin) und W Steubing⁵⁾ (Gold), bezüglich der theoretischen Arbeiten vergleiche den folgenden Paragraphen 13.

Was zunächst die Art der in Metalldispersoiden ausgeübten Polarisation anbetrifft, so glaubten K Stoeckl und L Vanino bei Goldsolen elliptische Polarisation festgestellt zu haben. Dieser Befund schien von besonderem Interesse darum, weil bekanntlich das von zusammenhängenden größeren Metalloberflächen reflektierte Licht elliptisch polarisiert ist (siehe die Lehrb. d. Optik). Wie indessen E Müller und W Steubing experimentell nachwiesen (und G Mie theoretisch begründete, siehe weiter unten), war die Beobachtung irrtümlich, auch das von Metallsolen seitlich ausgestrahlte Licht ist linear polarisiert.

¹⁾ R Threlfall, Phil. Mag. (5) 38, 446 (1894).

²⁾ K Stoeckl und L Vanino, Zetschr. f. physik. Chem. 30, 98 (1899).

³⁾ F Ehrenhaft, Ann. d. Physik 11, 513 (1903), Sitzungsber. d. Akad. d. Wiss., Wien 112, 181 (1903), 114, 1115 (1905).

⁴⁾ E Müller, Ann. d. Physik 24, 1 (1907).

⁵⁾ W Steubing, Ann. d. Physik 26, 329, 1908, Diss. Greifswald 1908.

Da auch bei Metallsolen die lineare Polarisation häufig nur partiell ist, so erklärt sich hieraus die Verwechslung mit elliptischer Polarisation

I Große des Winkels maximaler Polarisation bei Metalldispersoiden

Besonderes Interesse beansprucht die Lage resp. der Winkel des Polarisationsmaximums. Der erste Beobachter, R. Threlfall, fand bei seinen Systemen ganz dieselben Verhältnisse wie bei nichtmetallischen Dispersoiden, entgegengesetzt übrigens zu seinen Erwartungen. Das Maximum der Polarisation lag ungefähr senkrecht zur Richtung des einfallenden Strahls. Im Gegensatz hierzu fand F. Ehrenhaft das Maximum bei kolloidem Gold, Platin und Kupfer unter 120° zum einfallenden Strahl, bei kolloidem Silber unter 110° . E. Müller stellte weiterhin fest, daß bei frisch hergestellten Hydrosolen von Gold das Maximum unter 125° , von Platin unter 112° , von Silber bei 97.5° lag, während W. Steubing wiederum das bei 90° ausgestrahlte Licht von Goldsolen fast vollständig (bis auf ca. 15%) polarisiert fand¹⁾. Eine Lösung dieser widerspruchsvollen Ergebnisse läßt sich wenigstens teilweise auf Grund der eingehenden Messungen von E. Müller geben, insofern als diese eine große Variabilität der Lage des Polarisationsmaximums je nach dem Alter und dem kolloidchemischen Zustand der Dispersoide, d. h. also insbesondere je nach dem Dispersitätsgrad demonstrieren.

Folgende Tabelle 19 und umstehende Fig. 53 zeigt z. B. den Einfluß des Alters sowie eines minimalen Zusatzes von HCl auf die Polarisation eines anfänglich „prachtig rubinroten“ Goldsols.

Es zeigt sich, daß bei den frischen Solen das Polarisationsmaximum auch bei einer Neigung von 140° zum einfallenden Strahl noch nicht erreicht ist. Die Kurven I, II und III machen den Eindruck, als wenn sie die linken Schenkel von Bogen darstellten, deren rechte Hälfte bei noch weit größeren Winkeln liegt. Mit dem Altern und besonders bei Zusatz eines koagulierenden, d. h. dispersitätsverringern- den Stoffes verschiebt sich das Polarisationsmaximum in die

¹⁾ Dies ist der theoretisch für hochdisperse Sole geforderte Winkel maximaler Polarisation, siehe den folgenden Paragraphen.

Tab 19 (Fig 53)

Einfluß von spontanen und beabsichtigten Zustands-
änderungen auf die Lage des Polarisationsmaximums
eines Goldsols (nach E. Muller)

1 Rubinrotes, durch elektrische Zerstäubung hergestelltes Goldsol,
Messung nach Herstellung

| | | | | | | | | | | |
|-----------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| φ | 60° | 70° | 80° | 90° | 100° | 110° | 120° | 130° | 135° | 140° |
| P | 0 106 | 0 158 | 0 196 | 0 228 | 0 193 | 0 257 | 0 293 | 0 315 | 0 313 | 0 382 |

II Dasselbe Sol, 1 Tag alt, Farbe Stich bläulich

| | | | | |
|-----------|-------|-------|-------|-------|
| φ | 70° | 90° | 110° | 130° |
| P | 0 337 | 0 416 | 0 466 | 0 507 |

III Dasselbe Sol + HCl, Farbe nach 1 Stunde bläulichrot

| | | | | |
|-----------|-------|-------|-------|-------|
| φ | 70° | 90° | 110° | 130° |
| P | 0 314 | 0 435 | 0 523 | 0 545 |

IV Dasselbe Sol + HCl, 2 Stunden alt, Farbe tiefblau

| | | | | | | | |
|-----------|-------|-------|-------|-------|--------|-------|-------|
| φ | 50° | 60° | 80° | 90° | 100° | 110° | 130° |
| P | 0 406 | 0 489 | 0 692 | 0 755 | 0 7442 | 0 668 | 0 451 |

Nahe der senkrechten Stellung des Polarisokopes. Schon Kurve III zeigt eine steilere Krümmung, die vermuten läßt, daß das Maximum etwa bei 130—140° tatsächlich erreicht ist, und Kurve IV ergibt die auch für nichtmetallische Dispersoide typische zweischenkelige Kurve mit einem scharfen Maximum in der Nahe von 90°. Es scheint hieraus zu folgen, daß erst bei grober dispersem Gold das Polarisationsmaximum bei 90° zum einfallenden Strahle liegt. Dieser Schluß wird bestätigt durch weitere Messungen E. Mullers, ferner durch solche von F. Ehrenhaft an ebenfalls durch elektrische Zerstäubung hergestellten Goldsolen, die ein Polarisationsmaximum bei ca. 110—120° ergaben. Die Ehrenhaft'schen Sole nehmen offenbar in bezug auf Alter und Dispersitätsgrad eine Mittelstellung zwischen den frischen und den koagulierten Solen von E. Muller ein. Endlich stimmt auch das von R. Threlfall erhaltene Resultat durchaus mit der ziemlich sicheren Vermutung überein, daß dieser Forscher anscheinend nur grob disperse Systeme untersucht hat.

Daß es sich hier nicht um ein spezielles Verhalten des Goldes handelt, geht aus folgenden Tabellen hervor, welche

Fig 53

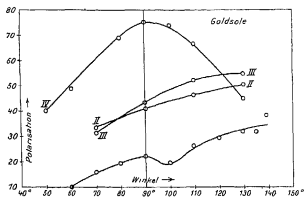


Fig 54

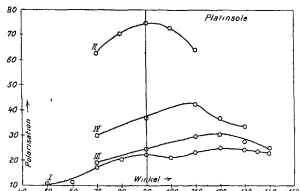
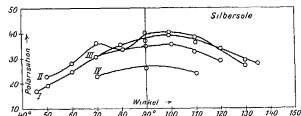


Fig 55



Einfluß von Zustandsänderungen auf den Winkel maximaler Polarisation in Metallsolen

(Nähere Erklärungen der Figuren siehe Text und Tabellen
S 231 bis S 236)

Tab 20 (Fig 54 und Fig 55)

Einfluß von spontanen und beabsichtigten Zustands-
änderungen auf die Lage des Polarisationsmaximums
von Platin- und Silbersolen (nach E Muller)

I Platinsol, frisch nach Herstellung gemessen

| | | | | | | | | | | | |
|-----------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|--------------|-------|-------|-------|
| φ | 50° | 60° | 70° | 80° | 90° | 100° | 110° | 120° | 130° | 135° | 140° |
| P | 0 103 | 0 115 | 0 176 | 0 201 | 0 222 | 0 217 | 0 237 | 0 248 | 0 243 | 0 234 | 0 236 |

II Dasselbe Sol nach 17 Tagen

| | | | | | |
|-----------|-------|-------|--------------|-------|-------|
| φ | 70° | 80° | 90° | 100° | 110° |
| P | 0 628 | 0 703 | 0 748 | 0 727 | 0 637 |

III Platinsol, frisch nach Herstellung gemessen

| | | | | | | |
|-----------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| φ | 70° | 90° | 110° | 120° | 130° | 140° |
| P | 0 187 | 0 243 | 0 287 | 0 303 | 0 269 | 0 251 |

IV Dasselbe Sol nach Zusatz einer Spur von HCl

| | | | | | |
|-----------|-------|-------|--------------|-------|-------|
| φ | 70° | 90° | 110° | 120° | 130° |
| P | 0 301 | 0 370 | 0 425 | 0 365 | 0 335 |

I Silbersol, frisch nach Herstellung gemessen

| | | | | | | | | | | | |
|-----------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|--------------|-------|-------|-------|-------|
| φ | 45° | 50° | 60° | 70° | 80° | 90° | 100° | 110° | 120° | 130° | 135° |
| P | 0 170 | 0 191 | 0 236 | 0 309 | 0 349 | 0 372 | 0 388 | 0 362 | 0 338 | 0 292 | 0 283 |

II Silbersol, 14 Tage alt

| | | | | | | | | | |
|-----------|-------|-------|-------|-------|--------------|-------|-------|-------|-------|
| φ | 50° | 60° | 70° | 80° | 90° | 100° | 110° | 120° | 130° |
| P | 0 226 | 0 267 | 0 359 | 0 338 | 0 399 | 0 387 | 0 374 | 0 337 | 0 282 |

III Silbersol, 14 Wochen alt, also sehr stabil

| | | | | | | |
|-----------|-------|-------|-------|--------------|-------|-------|
| φ | 70° | 80° | 90° | 100° | 110° | 120° |
| P | 0 306 | 0 337 | 0 348 | 0 354 | 0 328 | 0 291 |

IV Dasselbe Sol nach Zusatz von HCl

| | | | |
|-----------|-------|--------------|-------|
| φ | 70° | 90° | 110° |
| P | 0 233 | 0 259 | 0 239 |

einige analoge Versuche von E. Muller an elektrisch zerstaubtem Platin und Silber enthalten, desgleichen aus Fig 54 und Fig 55

Es ergibt sich aus diesen Versuchen, daß mit abnehmendem Dispersitätsgrad das Polarisationsmaximum in Metallsolen sich dem Winkel von 90° zum einfallenden

Strahl nahert, daß aber hoher disperse Sole nicht unter diesem ausgezeichneten Winkel maximal polarisieren

Bei Betrachtung von Kurve I in Fig 53, Kurve I in Fig 54 und Kurve II in Fig 55 fällt auf, daß außer dem großen Maximum noch ein kleines vorhanden ist, das jedesmal bei einem kleineren Winkel liegt, bei Gold- und Platinsolen auffälligerweise gerade bei 90° . Es handelt sich namentlich bei Gold- und Platinsolen um frische, resp anscheinend unverändert gebliebene Sole, d h um solche, in denen besonders hochdisperse Teilchen anzunehmen sind. Allerdings wäre eine nochmalige Untersuchung dringend nötig, wenn schon die Regelmäßigkeit des „Knickes“ nicht für einfache Versuchsfehler spricht. Über die theoretische Bedeutung einer solchen Kurvengestalt vergleiche weiter unten S 254.

Von E Muller sind nun noch einige weitere interessante Versuche angestellt worden, welche den Einfluß von sogenannten Schutzkolloiden auf die Variation der Polarisation demonstrieren. Bekanntlich verhindern resp verzögern kleine Mengen z B von Gelatine die spontane und beabsichtigte Fällung kolloider Metalle, d h das Zusammentreten derselben zu groberen Teilchen. Es kann dabei unterschieden werden zwischen einem bloßen Naherrucken, einer Aggregation der Teilchen unter Beibehaltung z B einer dünnen Dispersionsmittelschicht, und einer wirklichen Kondensation, d h einem direkten Verschmelzen der Teilchen zu größerem (siehe Grundr 3 Aufl 1912, S 103 ff). Nach den ultramikroskopischen Untersuchungen von F Kirchner und R Zsigmondy¹⁾ über Systeme aus Metallsolen und Gelatine läßt sich nun mit großer Wahrscheinlichkeit folgern, daß in den ersten Stadien der Koagulation resp bei ungenügenden Koagulatorkonzentrationen nur der erstere Vorgang, d h eine Aggregation der Metallteilchen unter Wahrung ihrer Individualität stattfindet. Es ist nun von Interesse, die Änderung der Polarisation solcher Systeme unter diesen Umständen zu verfolgen. Nachfolgende Tab 21 und Fig 56 und 57 geben einige Beispiele nach E Muller.

¹⁾ F Kirchner und R Zsigmondy, Ann d Physik 15, 573 (1904)

Tab 21

Einfluß von Saurezusatz und Alter auf die Polarisation von durch Gelatine geschützten Metallsolen
(nach E Muller)

A Platinsol mit Zusatz von Gelatine, frisch nach Herstellung

| | | | | | | | | |
|-----------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| φ | 60° | 70° | 80° | 90° | 110° | 120° | 130° | 140° |
| P | 0 362 | 0 415 | 0 433 | 0 468 | 0 482 | 0 486 | 0 467 | 0 426 |

B Dasselbe Sol, 20 Tage alt

| | | | | | |
|-----------|-------|-------|-------|-------|-------|
| φ | 50° | 70° | 90° | 110° | 130° |
| P | 0 592 | 0 846 | 0 958 | 0 853 | 0 618 |

A Goldsol mit Zusatz von Gelatine, frisch nach Herstellung
Farbe rot

| | | | | | | | |
|-----------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| φ | 60° | 70° | 90° | 110° | 120° | 130° | 140° |
| P | 0 173 | 0 210 | 0 204 | 0 349 | 0 356 | 0 387 | 0 387 |

B Dasselbe Sol mit Zusatz von HCl nach 14 Stunden, Farbe immer noch rot

| | | | | | | | |
|-----------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| φ | 70° | 90° | 100° | 110° | 120° | 130° | 140° |
| P | 0 362 | 0 491 | 0 509 | 0 506 | 0 495 | 0 505 | 0 453 |

Es ergibt sich, daß der Gelatinezusatz das wesentliche Bild der Polarisationsänderung, die Annäherung des Polarisationsmaximums an 90° bei der Koagulation und dem Alter nicht ändert. Ob dabei indessen nicht doch eine Verzögerung dieses Vorganges eintritt beim Vergleich mit reinen Solen, kann aus den vorliegenden Versuchen noch nicht erschlossen werden. Es ist aber wahrscheinlich, daß koagulationskinetische Untersuchungen ein derartiges Resultat ergeben werden. Für die Deutung des Vorganges in Gegenwart von Gelatine ergibt sich, daß auch Aggregate von dicht zusammengedrangten, aber noch nicht verschmolzenen Metallteilchen in bezug auf die Polarisation anscheinend genau so wie einheitliche größere Teilchen wirken, insofern sie analog den Systemen ohne Schutzkolloid beim Altern und Koagulieren eine Verschiebung des Winkels in die Nahe von 90° bewirken (siehe weiter unten S 253 ff).

Über die Abhängigkeit des Winkels maximaler Polarisation von der Konzentration, der Wellenlänge des einfallenden Lichtes und schließlich der Intensität des letzteren liegen Messungen noch nicht vor.

II Betrag der Polarisation in Metallsolen

Vergleicht man die maximalen Beträge von polarisiertem Licht unter dem optimalen Winkel bei verschiedenen Metallsolen, so kann man an jeder chemischen Species dieser Systeme ungefähr alle Werte erhalten. Für Gold schwanken diese Werte nach F. Ehrenhaft zwischen 0,829 und 0,334, nach E. Müller

Fig. 56

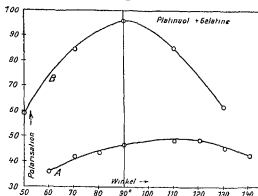
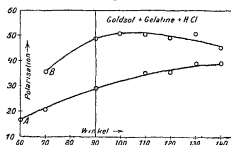


Fig. 57



Einfluß von Alter (Fig. 56) und Säurezusatz (Fig. 57) auf die Polarisation von Metallsolen in Gegenwart von Gelatine (nach E. Müller)

zwischen 0,900 und 0,106, für Platin nach F. Ehrenhaft zwischen 0,764 und 0,462, nach E. Müller zwischen 0,958 und 0,103, für Silber nach F. Ehrenhaft zwischen 0,740 und 0,157, nach E. Müller zwischen 0,478 und 0,170. Eine Charakterisierung der verschiedenen Metallsolen z. B. durch die Größe ihrer maximalen Polarisation ist nicht möglich.

Die Abhängigkeit des Betrages der Polarisation vom Dispersitätsgrad geht bereits aus den früheren Tabellen 19 bis

21 und den entsprechenden Figuren von Gold und Platin hervor. Der Betrag der Polarisation steigt mit abnehmendem Dispersitätsgrad. Dies zeigt z. B. auf deutlichste Fig. 53, in welcher ein und dasselbe Goldsol aber in verschiedenen Stadien abnehmenden Dispersitätsgrades (I—IV) dargestellt worden ist. Das gleiche gilt für die Platinsol in Fig. 54, in welcher I einem hohen Dispersitätsgrad als II, und III einem hohen als IV entspricht. Interessanterweise scheint aber dieses Verhalten nicht unter allen Umständen zuzutreffen. Bereits Fig. 55 zeigt an Silbersolen (I und II) nur einen geringfügigen Anstieg der Polarisation mit dem Alter des Sols, bei den Solen III und IV jedoch, die unmittelbar miteinander vergleichbar sind (siehe Tab. 20), zeigt sich bei der Koagulation durch HCl ein deutlicher Abfall der Polarisation. Noch demonstrativer zeigt dies folgende Versuchsreihe von E. Müller:

Tab. 22
Einfluß von Zustandsänderungen auf den Betrag der Polarisation in Silbersolen (nach E. Müller)

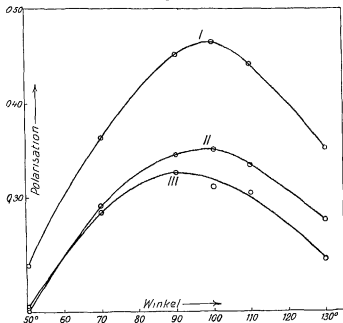
| I Silbersol mit Gelatine, frisch | | | | | | |
|--|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| φ | 50° | 70° | 90° | 100° | 110° | 130° |
| P | 0.249 | 0.364 | 0.453 | 0.466 | 0.441 | 0.351 |
| II Dasselbe Sol mit Zusatz von HCl, nach $\frac{1}{6}$ Stunde gemessen | | | | | | |
| φ | 50° | 70° | 90° | 100° | 110° | 130° |
| P | 0.201 | 0.292 | 0.345 | 0.351 | 0.333 | 0.276 |
| III Dasselbe Sol (II) nach 22 Stunden | | | | | | |
| φ | 50° | 70° | 90° | 100° | 110° | 130° |
| P | 0.204 | 0.286 | 0.327 | 0.311 | 0.303 | 0.233 |

Tab. 22 und Fig. 58 lassen keinen Zweifel darüber bestehen, daß die Polarisation von Silbersolen abnimmt mit abnehmendem Dispersitätsgrad. Es tritt hier also ein ganz auffälliger qualitativer Unterschied zwischen Gold- und Platinsolen einerseits, Silbersolen andererseits zutage, der um so auffälliger ist, als bezüglich der Variation des Winkels maximaler Polarisation die Silbersole sich nicht wesentlich verschieden von Gold- und Silbersolen verhielten. Die Deutung dieses merkwürdigen Unterschiedes erscheint nicht einfach. Allerdings

lassen sich schon jetzt einige Folgerungen ziehen, die vielleicht auf das Verhalten des Silbersols etwas Licht werfen resp das selbe mit dem der andern Sole theoretisch in Einklang zu bringen vermögen

Es erscheint einleuchtend, daß bei sehr starker Abnahme des Dispersitätsgrades, d h bei ganz groben Dispersionen, auch der Betrag des polarisierten Lichtes wieder ab-

Fig 58



Einfluß von Zustandsänderungen auf den Betrag der Polarisation in Silbersolen (nach E Müller) (Einzelheiten s Tab 22)

nehmen wird, gleichgültig welcher Natur die disperse Phase ist. Das zeigen nicht nur die Tyndallschen Versuche an groben Tropfchensystemen, sondern der gleiche Schluß ergibt sich aus der Betrachtung, daß bei grob dispersen Systemen die Beugungspolarisation aufhört und an ihre Stelle die Polarisation infolge von Brechung und Reflexion tritt. Wie aber aus den Erörterungen auf S 212 ff hervorgeht, ist der Bruchteil des bei letzteren Vorgängen polarisierten Lichtes meist sehr klein und kann erst durch zahlreiche Wiederholung (große Schichtdicken und Konzentrationen, oder aber große Dispersitäts-

werte) auf ansehnliche Beträge gesteigert werden. Es ist also anzunehmen, daß z. B. eine Suspension von grobem Goldniederschlag nur eine relativ kleine Polarisation ergeben wird, wie denn im extremen Falle der durch ein Goldblatt gebrochene oder reflektierte Strahl kaum merkbare Polarisation zeigen wird. Dies heißt aber so viel, daß die Funktion zwischen Polarisationsgröße und Dispersitätsgrad ein Maximum besitzen wird, oder daß bei mittleren Dispersitätswerten ein maximaler Betrag des ausgestrahlten Lichtes polarisiert werden wird. Bei den oben beschriebenen Gold- und Platinsolen scheinen die Teilchen noch so klein, resp. der Anteil der Beugungspolarisation noch so groß zu sein, daß nur der erste aufsteigende Ast der angedeuteten Kurve vorliegt. Beim Silber dagegen scheinen die Teilchen entweder von vornherein sehr groß gewesen zu sein, oder aber das bekannte abnorm große Reflexionsvermögen des Silbers zusammen mit seiner außerordentlich geringen Reflexpolarisation (siehe S. 213) beeinträchtigen so stark schon in hoher dispersen Stadien die Beugungspolarisation, daß bei den vorliegenden Beispielen schon das Maximum überschritten und die Kurve Polarisation/Dispersitätsgrad sich schon auf dem absteigenden Ast bewegt. Bei sehr hochdispersen Silbersolen, oder aber z. B. bei der Entstehung derselben aus molekulardispersen Systemen sollte man daher ebenfalls zunächst ein Ansteigen der Polarisation mit dem Dispersitätsgrade erwarten. —

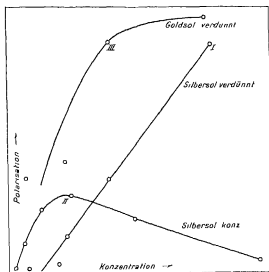
Für den Einfluß der Konzentration auf die Polarisation der Metallsole finden sich folgende Beispiele:

Tab. 23
Einfluß der Konzentration auf die Polarisation in
Metallsolen

| Silbersol, verdünnt (nach F. Ehrenhaft) | | Silbersol, konzentriert (nach E. Müller) | | Goldsol, verdünnt (nach F. Ehrenhaft) | |
|--|-------|---|-------|--|-------|
| C % | P | C | P | C | P |
| 0.00073 | 0.402 | $\frac{1}{100}$ | 0.403 | 0.0007 | 0.497 |
| 0.00202 | 0.404 | $\frac{1}{10}$ | 0.413 | 0.00226 | 0.504 |
| 0.00231 | 0.415 | $\frac{1}{5}$ | 0.426 | 0.00395 | 0.551 |
| 0.00404 | 0.437 | $\frac{1}{2}$ | 0.431 | 0.0079 | 0.561 |
| 0.00808 | 0.491 | $\frac{1}{10}$ | 0.421 | | |
| | | 1 | 0.405 | | |

Zu bemerken ist zunächst, daß E Muller die absolute Konzentration seines Silbersols nicht angibt, nur bemerkt, daß es sich um ein „ziemlich konzentriertes“ Sol handelt. Mit großer Wahrscheinlichkeit ist anzunehmen, daß E Mullers Sole konzentrierter waren als die von F Ehrenhaft (siehe weiter unten). Sodann hat der erste Forscher übersehen, daß die „geringen Schwankungen“ der P-Werte mit der Konzentration durchaus gesetzmäßig verlaufen, wie am besten die graphische Darstellung in Fig 59 zeigt. Es scheint aus einem Vergleich der Kur-

Fig 59



Abhängigkeit der Polarisation bei Metallsolen von der Konzentration

ven sich mit Sicherheit zu ergeben, daß die Funktion Polarisation/Konzentration ein Maximum bei mittleren Konzentrationen besitzt. Die zwei in großem Maßstab gezeichneten Kurven I und III stellen den Anstieg der Polarisation mit der Konzentration in großen Verdünnungen dar, der auch bei Kurve II, nur in kleinerem Maßstabe, zu beobachten ist. Bei bestimmter mittlerer Konzentration beugt sich dieser aufsteigende Ast zu einem Maximum, wie dies deutlich beim Goldsol (Kurve III) bereits zu sehen ist. Sodann folgt ein absteigender Ast, d. h. eine Abnahme der Polarisation mit weiter wachsender Konzentration, völlig analog der Abnahme der Polari-

sation mit steigender Konzentration auch bei nichtmetallischen Dispersoiden (siehe oben S 225) In der Tat ist hier sogar derselbe lineare Verlauf des absteigenden Schenkels wie z B bei Mastixsuspensoiden zu beobachten Es erscheint durchaus nicht unmöglich, daß die zweischenkligke Kurve, wie sie das konzentriertere Silbersol zeigt, den allgemeinen Kurventypus auch für die Konzentrationsfunktion der Polarisation in nichtmetallischen Dispersoiden darstellt, wie die kleinen Unregelmäßigkeiten bei den kleinsten Konzentrationen, z B in Fig 50, S 226, nahezu legen scheinen

Die Wellenlänge des einfallenden Lichtes beeinflusst den Betrag der Polarisation in Metallsolen derart, daß bei Gold- und Silbersolen das Maximum im Grün, resp allgemein im kurzwelligen (nicht im langwelligen) Teil des Spektrums liegt, vorausgesetzt, daß man bei optimaler Winkel-

Tab 21

Einfluß der Wellenlänge auf den Betrag der Polarisation in Metallsolen (nach F Ehrenhaft)

| Silbersole | | | |
|-----------------------------|-------|-----------------------------|-------|
| A Konz = 0.00808 % Farbe | | B Konz = 0.00404 % Farbe | |
| | P | | P |
| Rot | 0.157 | Rot | 0.228 |
| Gelborange | 0.419 | Gelborange | 0.438 |
| Gelbgrün | 0.630 | Grün | 0.623 |
| Grün | 0.740 | Blau | 0.477 |
| Blau | 0.728 | — — — — — | — |
| Violett | 0.639 | Weiß | 0.334 |
| — — — — — | — | | |
| Weiß | 0.518 | | |

| Goldsole | | | |
|-------------------------------------|-------|-------------------------------------|-------|
| A Unter 90° Farbe | | B unter 120° Farbe | |
| | P | | P |
| Rot | 0.482 | Rot | 0.451 |
| Orange gelb | 0.312 | Orange gelb | 0.636 |
| Grün | 0.394 | Grün | 0.829 |
| Grenze zwischen Blau und Violett | 0.335 | Grenze zwischen Blau und Violett | 0.717 |
| — — — — — | — | — — — — — | — |
| Weiß | 0.416 | Weiß | 0.559 |

stellung untersucht. Muß man die Polarisation unter einem andern Winkel, so wandert das Maximum, analog dem Verhalten der Mastixsuspensioide, ins Rot. Dagegen scheint die Konzentration keinen Einfluß auf die Lage des Polarisationsmaximums im Spektrum zu haben. Vorstehende Tab. 24 gibt für diese Fälle Beispiele.

Über den Einfluß der Intensität des einfallenden Lichtes auf den Betrag der Polarisation ist Experimentelles nicht bekannt.

Zusammenfassung der experimentellen Ergebnisse der Gesamtpolarisation in Dispersoiden

Bei der Wichtigkeit der Polarisationsphänomene, der Notwendigkeit einer Vervollständigung des experimentellen

Materials, endlich auch für den Vergleich der Polarisation metallischer und nichtmetallischer Dispersoide untereinander sowie mit der Theorie erscheint eine übersichtliche Zusammenfassung der bisherigen experimentellen Ergebnisse wünschenswert. Diese ist in folgender Tabelle versucht worden.

Tab. 25

Zusammenfassung der experimentellen Ergebnisse über die Gesamtpolarisation in Dispersoiden

A. Größe des Winkels (φ) maximaler Polarisation

| Variable | nichtmetallische | metallische Dispersoide |
|--------------------------------------|--|--|
| Dispersivitätsgrad | $\varphi = 90^\circ$ bei höchstdispersen Systemen, wird größer bei abnehmendem D-G (Tyndall-Nebel, Dampfstrahl, Mastixsuspensioide). Bei anderen Kolloiden Abhängigkeit noch fraglich, bei As S ₂ -Sol Maximum bei 85° . | Hochdisperse frische Sole haben φ bei größerem Winkel als 90° (Gold, Silber, Platin). Mit abnehmendem D-G (Alter, Koagulation mit und ohne Schutzkolloid) nähert sich $\varphi = 90^\circ$ (Gold, Silber, Platin). Gröber disperse Sole haben von vornherein ein φ in der Nähe von 90° (Dispersoide von R. Threlfall). |
| Konzentration | φ wird größer als 90° mit zunehmender Konzentration (Tyndall-Nebel, Kolloide?). | ? |
| Wellenlänge des einfallenden Lichtes | Bei verdünnten Mastixsuspensoiden stets 90° , bei konzentrierten (3 u. 6%) nur für Weiß und Rot 90° , für Violett und Grün dagegen über 90° . Kolloide? | ? |
| Intensität des einfallenden Lichtes | ? | ? |

Zusammenfassung der experimentellen Ergebnisse über die Gesamtpolarisation in Dispersoiden B Betrag der Polarisation

| Variable | nichtmetallische | metallische Dispersoide |
|--|--|---|
| Dispersitäts- grad | Polarisation fast vollständig bei hochdispersen Systemen, nimmt meist ab mit abnehmendem D-G (Tyndall-Nebel, Himmelsdispersoid, Mastixsuspensoid, andere Kolloide?) Bei höchst dispersen Systemen vermutlich wieder eine Abnahme der Polarisation, so daß allgemeine Funktion mit Maximum bei mittlerem D-G gilt | Bei Gold und Platin steigt der Betrag der Polarisation mit abnehmendem D-G (Alter, Koagulation mit und ohne Schutzkolloid), beim Silber nimmt er dagegen ab mit abnehmendem D-G. Allgemein gilt vermutlich eine Funktion mit einem Maximum der Polarisation bei mittlerem D-G. Die Messungen für Gold und Platin einerseits, für Silber andererseits entsprechen den beiden Schenkeln der allgemeinen Kurve. Großer Einfluß der individuellen optischen Konstanten der Metalle, z. B. abnorm kleine Reflexionspolarisation beim Silber. |
| Konzentration | Polarisation nimmt ab (zunächst linear) mit zunehmender Konzentration (Tyndall-Nebel, Mastixsuspensoid, andere Kolloide?) Theoretisch Maximum bei mittlerer Konzentration wahrscheinlich | Maximum der Polarisation bei mittleren Konzentrationen (gemessene Kurven an Gold, Silber, Platin unvollständig) |
| Wellenlänge des einfallenden Lichtes | Bei Dampfstrahl, Himmelsdispersoid etc. Maximum im Rot, dann Gelb, Grün, ebenso bei konzentrierten Mastixsuspensoiden, bei verdünnten dagegen Maximum häufig umgekehrt im Grün. Andere Kolloide? | Maximum im Grün (bei optimalem Polarisationswinkel), bei andern Winkeln im Rot (Gold, Silber) |
| Intensität des einfallenden Lichtes | Bei Mastixsuspensoiden, a) verdünnt Zunahme der Polarisation im Violett, Grün und Weiß mit steigender Intensität, b) konzentriert Abnahme der Polarisation im Weiß, dagegen Zunahme im Rot und Violett. Andere Kolloide? | 2 |

§ 13 Speziellere Theorie der Gesamtpolarisation in Dispersoiden

1 Theorie der Gesamtpolarisation in nichtmetallischen Dispersoiden

Die Theorie der Gesamtpolarisation in nichtmetallischen Dispersoiden, speziell solchen, deren Teilchen klein sind verglichen mit der Wellenlänge des Lichtes, ist von J. W. Strutt (Lord Rayleigh¹⁾) ge-

¹⁾ J. W. Strutt (Lord Rayleigh), Phil. Mag. [4], 47, 107, 274 (1871), III (5) 12, 95 (1888)

geben worden. Eine Weiterentwicklung und Ergänzung derselben hat, soviel der Verfasser weiß, inzwischen nicht stattgefunden, desgleichen nicht eine streng quantitative Prüfung an flüssigen Dispersoiden¹⁾. Nur in der bereits oben zitierten Arbeit von J. L. Soleil ist der Satz hinzu entwickelt worden, gemäß dem bei wiederholter Beugung des bereits polarisierten Lichtes eine Schwächung der Polarisation zustande kommen kann.

Oben (S. 217) wurde darauf hingewiesen, daß bei den Versuchen von J. Tyndall das Polarisationsmaximum stets senkrecht zum einfallenden Strahl lag, gleichgültig aus welchen Stoffen die Nebel zusammengesetzt waren, vorausgesetzt dabei, daß es sich um sehr hoch disperse Systeme handelte. J. Tyndall erschien dies als ein Widerspruch zu der von D. Brewster gefundenen Abhängigkeit des Polarisationswinkels vom Brechungsindex. J. W. Strutt (Lord Rayleigh) wies indessen darauf hin, daß dieser Widerspruch nur so lange besteht, als man sich die Polarisation durch normale Reflexion (und Brechung) zustande gebracht denkt. Diese Auffassung ist aber unmöglich, sowie es sich um Teilchen handelt, die klein sind, verglichen mit der Wellenlänge des Lichtes, wie solche augenscheinlich in den Tyndallschen Versuchen vorgelegen haben. Es treten hier offenbar keine normalen Reflexionen und Brechungen auf, und die Erscheinungen werden reguliert durch ganz andere Gesetzmäßigkeiten, durch diejenigen der Beugungserscheinungen an hochdispersen Systemen, wie sie oben ausführlich erörtert worden sind. Für diese Erscheinungen gilt auch die Unabhängigkeit von der speziellen Beschaffenheit der dispersen Phase, in erster Annäherung auch die von ihrem Brechungsindex (siehe hierzu S. 122).

Bezüglich der Einzelheiten der teilweise sehr komplizierten Rechnungen und Voraussetzungen der Rayleighschen Theorie muß auf die Originalabhandlung verwiesen werden²⁾, das Resultat läßt sich in Anlehnung an die Darstellung von

¹⁾ Über das Verhältnis der Polarisation des Himmelslichtes zur Theorie von Lord Rayleigh vgl. J. M. Pernter, l. c. usw., bezüglich Abweichungen siehe z. B. F. Pockels, Winkelmanns Handb. 6, S. 1117.

²⁾ Vergleiche auch oben S. 82ff.

F. Pockels¹⁾ in folgender vereinfachter Gestalt schreiben. Ist ϑ der Winkel zwischen einfallendem Strahl und der Schwingungsrichtung des abgelenkten linear polarisierten Lichtes, i die Intensität des abgelenkten, I die des einfallenden Lichtes, v das Teilchenvolumen, r der Abstand vom beobachteten Punkte und λ die Wellenlänge des Lichtes, so gilt die Gleichung

$$i = k I \sin^2 \vartheta \left(\frac{v}{r} \right)^2 \frac{1}{\lambda^4}$$

Die Diskussion der Gleichung ergibt nun zunächst für den Spezialfall, daß von vornherein linear polarisiertes Licht zur Anwendung kommt, ein Nullwerden von i für die Blickrichtung senkrecht zur Polarisationssebene ($\vartheta = 0^\circ$). Schickt man also etwa durch einen Kompensator von vornherein polarisiertes Licht durch ein (nichtmetallisches) Dispersoid, so verschwindet der Tyndallkegel, wenn man genau senkrecht zum Strahl blickt, erscheint aber bei beliebiger schräger Betrachtung wieder. In der Tat ist dieser Versuch von J. Tyndall selbst mit gutem Erfolg an seinen Nebeln angestellt worden. Schickt man umgekehrt gewöhnliches Licht hindurch, so wird $\vartheta = 90^\circ$, $\sin^2 \vartheta$ gleich dem Maximum und dementsprechend auch i maximal. Es ist dies die experimentell gefundene totale lineare Polarisation bei senkrechter Stellung des Polariskops zum einfallenden Strahl. Bei schräger Stellung nimmt die Vollständigkeit der Polarisation ab, und zwar läßt sich der Bruchteil P des polarisierten Lichtes für eine Strahlungsrichtung, die den Winkel φ mit der Einfallsrichtung bildet, unmittelbar bestimmen durch die Gleichung

$$P = \frac{1 - \cos^2 \varphi}{1 + \cos^2 \varphi}$$

Die weitere Diskussion der Rayleighschen Formel bietet einige Schwierigkeiten insofern, als stets berücksichtigt werden muß, daß sie nur für Teilchen unterhalb Lichtwellenlänge von kugelförmiger Gestalt und minimalem Brechungsunterschied zum Medium, Gleichkornigkeit usw. gilt. Was die beiden wichtigsten Faktoren Dispersitätsgrad (Teilchenvolumen) und Wellenlänge des Lichts anbelangt, so ergibt sich aus obiger Formel, daß sie zueinander im Verhältnis von $\frac{v^3}{\lambda^4}$ resp. bei Einführung des Teil-

¹⁾ F. Pockels, Winkelmanns Handb. 6, 1115

chenhalbmessers ρ im Verhältnis von $\frac{\rho^3}{\lambda^2}$ stehen, und daß dieses Verhältnis einen bestimmten Wert z nicht überschreiten darf, falls obige Gleichung Geltung haben soll¹⁾.) Sowie der genannte Bruch $> z$ wird, verlieren die Voraussetzungen der Gleichung ihre Gültigkeit. In den meisten natürlichen Dispersoiden befinden sich nun aber Teilchen verschiedener Größe, so daß nur ein Teil die idealen Rayleighschen Bedingungen erfüllen und der Bedingung $\frac{\rho^3}{\lambda^2} \leq z$ entsprechen wird, so daß aus diesem Grunde in der Regel nur eine Annäherung an das theoretische Resultat erwartet werden kann.

Es ist nun ersichtlich, daß je größer die Wellenlänge λ , um so größer auch der Teilchenradius ρ sein darf, um einen noch unterhalb z liegenden Wert zu ergeben. Es wird mit andern Worten bei langwelligem z. B. rotem Lichte noch eine viel größere Anzahl Teilchen den Rayleighschen Voraussetzungen entsprechen als im kurzwelligen Lichte, oder aber es wird in Rot und Gelb eine stärkere Beugungspolarisation stattfinden können als im Blau. Dies gilt speziell für stark konzentrierte Dispersoide, in denen man alle möglichen Teilchengrößen annehmen kann. In der Tat fanden wir (siehe S. 227) bei konzentrierten Mastixdispersoiden und orthogonaler Beobachtung ein Polarisationsmaximum im Rot. Analoge Beobachtungen am Dampfstrahl machte Bock.

Ein Versuch der Diskussion weiterer Einzelheiten der experimentellen Erfahrung mit der Rayleighschen Theorie ergibt neben einzelnen Übereinstimmungen zahlreiche Differenzen resp. unbestimmte Resultate. Bei der offenbaren Unzulänglichkeit des experimentellen Materials erscheint ein Versuch, Theorie und Erfahrung in weiteren Einzelheiten einander gegenüberzustellen, zur Zeit fruchtlos, ganz abgesehen davon, daß auch die bisherige Theorie der Polarisation in nichtmetallischen Systemen einer Erweiterung, mindestens aber einer ausführlicheren Diskussion der Rolle der Hauptfaktoren disperser Systeme bedarf.

¹⁾ Siehe J. M. Pernter, I c S. 312

2. Theorie der Gesamtpolarisation in Metallsolen

Eine Theorie der Polarisation von Metallsolen ist zuerst von J J Thomson¹⁾ entwickelt worden. Es liegt ihr zugrunde die Anschauung, daß Metalle vollkommene Leiter der Elektrizität sind, und daß infolgedessen die elektromagnetischen Erscheinungen des Lichtes besonders charakteristische Formen annehmen, wenn sie sich an metallischen Teilchen abspielen. Eine der wichtigsten Konsequenzen dieser äußerst komplizierten Rechnungen²⁾ ist das theoretische Resultat, daß die Winkel maximaler Polarisation zum einfallenden Strahl nicht in einer Ebene liegen senkrecht zum Strahl — wie bei nichtmetallischen, isolierenden Teilchen —, sondern die Fläche eines Kegelmantels beschreiben, dessen Achse durch den einfallenden Strahl gegeben ist, und dessen halber Scheitelwinkel 120° beträgt — statt 90° wie bei isolierenden Teilchen. Nebenstehende Figur 60 gibt eine schematische Veranschaulichung dieser Verhältnisse.

J J Thomson entwickelte diese Theorie für Metallkugeln, deren Durchmesser gegenüber der Wellenlänge so klein ist, daß er vernachlässigt werden kann. F Ehrenhaft³⁾ gab dann die notwendige Erweiterung auf Kugeln, deren Durchmesser immerhin solche Werte hat, daß sie gegenüber den verschiedenen Lichtwellenlängen zu berücksichtigen sind, trotzdem auch hier alle Teilchendurchmesser kleiner als die betreffende Lichtwellenlänge angenommen werden. Durch ebenfalls ziemlich schwierige Rechnungen gelangt F Ehrenhaft u a zu einer wichtigen Beziehung zwischen Dispersitätsgrad, Lage des Polarisationsmaximums und Wellenlänge des Lichtes. Bedeutet a der Teilchendurchmesser und λ die Wellenlänge des auffallenden Lichtes, so variiert φ , der Winkel maximaler Polarisation, mit dem Werte des Quotienten $\frac{a}{\lambda}$, und zwar nimmt φ ab mit steigendem Werte des Quotienten, entsprechend folgender Tabelle

¹⁾ J J Thomson, Rec research in Electricity, 1893, S 437ff

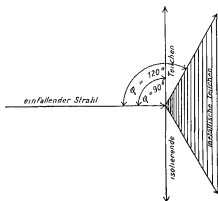
²⁾ Selbst ein F Pockels bezeichnet diese Rechnungen als „sehr kompliziert“

³⁾ F Ehrenhaft, Ber d Ak d Wiss, Wien, 112, 181 (1903), 114, 1115 (1905)

| $\frac{a}{\lambda}$ | 0 | $\frac{1}{100}$ | $\frac{1}{10}$ | $\frac{1}{10}$ | $\frac{1}{1}$ |
|---------------------|------|-----------------|----------------|----------------|---------------|
| φ | 120° | 120° | 116 5° | 115° | 109° |

Es folgt hieraus einmal, daß bei konstanter Wellenlänge φ um so näher einem Rechten kommen wird, d. h. das Metallsol sich um so ähnlicher einem nichtmetallischen Dispersoid verhalten wird, je größer a ist, je kleiner also der Dispersitätsgrad ist. Offenbar stimmt diese theoretische Folgerung sehr gut mit den im vorigen Abschnitt geschilderten Resultaten an Gold- und Platinsolen, nicht jedoch an Silbersolen überein. Um-

Fig. 60



Schema der Polarisation in isolierenden und metallischen Teilchen

gekehrt mußte bei konstantem Dispersitätsgrad das Polarisationsmaximum sich um so mehr 90° nähern, je größer die Wellenlänge ist. Oder aber, das Polarisationsmaximum würde bei um so größeren Wellenlängen liegen, je mehr sich der Winkel des Polarskopes 90° nähert. Dies ist in der Tat bei Goldsolen der Fall, wie Tab. 24, S. 242 lehrt: unter einem Winkel von 90° liegt das Polarisationsmaximum im Rot, unter einem Winkel von 120° dagegen im Grün. Wie ersichtlich, vermag diese Theorie von einer Reihe wichtiger Tatsachen gut Rechenschaft zu geben.

Indessen sind doch gegen die Allgemeingültigkeit derselben erhebliche Einwände vorzubringen¹⁾, die insbesondere die

¹⁾ Siehe F. Pockels und F. Ehrenhaft, Physik. Zeitschr. 5, 152, 387, 460 (1904), G. Mie, Drudes Ann. d. Physik 35, 377 (1908).

Grundannahme der „vollkommenen“ Leitfähigkeit der Metallkugeln auch für die schnellen elektromagnetischen Wellen des Lichtes unhaltbar machen. Die praktische Leitfähigkeit von Metallen kann ganz und gar nicht als „unendlich“ angesehen werden. Feiner werden in dieser Theorie die individuellen optischen Eigenschaften der einzelnen Metalle in keiner Weise berücksichtigt, obschon z. B. die in § 12, Abschn. 3 angeführten Versuche deutliche Unterschiede auch in der Polarisation verschiedener Metallsole ergeben, ganz abgesehen von ihren verschiedenen Färbungen usw.

Eine umfassendere Theorie mit spezieller Berücksichtigung der individuellen optischen Konstanten hat nun G. Mie¹⁾ in seiner des öfteren zitierten fundamentalen Abhandlung auch für die Polarisation in Metallsolen (speziell Goldsolen) gegeben. Unter Verzicht auf Wiedergabe der Rechnungen seien folgende allgemeine Resultate der Mieschen Theorie zusammengestellt.

1. Geht durch ein Metallsol ein unpolarisierter Lichtstrahl, so ist das seitlich abgelenkte Licht stets teilweise linear polarisiert (niemals elliptisch). Die Schwingungsrichtung des polarisierten Lichtes steht entweder senkrecht zu der Ebene, die durch den auffallenden Strahl und die Achse des Polarisators gebildet wird, oder sie fällt in diese Ebene hinein, je nach der Größe der Teilchen und der Neigung des Polarisators.

2. Wenn die Strahlung eines Goldsols unter 90° zum hindurchgehenden Strahl nicht vollständig polarisiert ist, so folgt daraus, daß das System Teilchen enthält, deren Durchmesser weit über $100 \mu\mu$ liegt. Bei einer Teilchengröße von $130 \mu\mu$ beträgt die Polarisation noch ungefähr 95%. Bei Goldsolen sind es speziell die blauen, grob dispersen Systeme, bei denen das unter 90° gegen den einfallenden Strahl betrachtete Licht nur wenig polarisiert ist.

3. Bei Goldteilchen bis zu ca. $100 \mu\mu$ Durchmesser liegt das Polarisationsmaximum bei 90° , es beträgt dabei ca. 100%. Werden die Teilchen größer, so wächst sehr schnell der Betrag des unpolarisierten Lichtes bei 90° und das Polarisationsmaximum rückt nach vorne, d. h. zu größeren Winkeln. Bei der Teilchengröße 160 und $180 \mu\mu$ liegen die Polarisationsmaxima statt bei 90° bei ca. 110° und 120° .

¹⁾ G. Mie, *Drudes Ann. d. Physik* 25: 377 (1908).

Eine anschauliche Demonstration dieser theoretischen Resultate von G. Mie geben die Fig. 15—18 auf S. 92 ff., in denen das ringförmige, von zwei konzentrischen Kurven eingeschlossene Flächenstück den Betrag des polarisierten Lichtes unter verschiedenen Winkeln darstellt. Eine noch unmittelbarer mit den experimentellen Resultaten vergleichbare Darstellung geben die vier umstehenden Polarisationskurven Fig. 61—64.

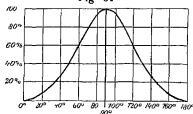
Fragt man nun nach der Übereinstimmung zwischen dieser Theorie und den experimentellen Ergebnissen, so ist zunächst im Auge zu behalten, daß die Rechnungen von G. Mie einige Voraussetzungen enthalten, die nach dem eigenen Urteil dieses Forschers nur beschränkt, in manchen Fällen aber bestimmt nicht zutreffen. Eine solche Voraussetzung ist insbesondere die Annahme kugelförmiger Gestalt der Goldteilchen. Es ist bereits eine Anzahl Gründe angeführt worden (so z. B. S. 154, ferner 258), welche deutlich dafür sprechen, daß im Gegenteil Goldteilchen in Solen anisodimensional sind¹⁾. Ebenfalls nicht völlig einwandfrei ist die Annahme, daß sich Strahlung, Polarisation usw. eines ganzen Dispersoids berechnen läßt durch einfache Multiplikation der betreffenden Größen der Einzelteilchen. Im Gegenteil wurde schon oben auf die Erörterungen von J. L. Soret hingewiesen, gemäß denen durch Wiederholung eines mit Polarisation verknüpften Beugungsvorganges eine Schwächung der Polarisation eintritt (vergleiche indessen weiter unten S. 255). Dieser Einwand gilt namentlich, wenn man nicht z. B. ultramikroskopisch dünne optische Schichten, sondern solche von Millimetern und mehr betrachtet²⁾. Sodann ist aber ein weiterer, nicht minder wichtiger Faktor namhaft zu machen, welcher erhebliche Differenzen zwischen Theorie und Beobachtung ergeben konnte. G. Mie geht bei seinen Rechnungen aus von den spezifischen optischen Konstanten (Reflexions- und Ab-

¹⁾ In der eben erschienenen Erweiterung der Mieschen Theorie auch auf anisodimensionale Teilchen von R. Gans (Ann. d. Physik 37, 881, 1912) sind die Konsequenzen für die Polarisation zwar angedeutet, nicht jedoch so ausführlich diskutiert worden, daß sie hier mitgeteilt werden könnten.

²⁾ Auch die von G. Mie (l. c. S. 414) angenommene Unabhängigkeit der Farbe resp. selektiven Absorption der Sole von ihrer Konzentration ist nur mit Einschränkung zutreffend (vgl. Kap. 9).

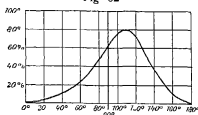
soptionsvermögen, Brechungskoeffizient usw.) des massiven Metalles resp der maximalen Schichtdicken, bei denen diese Konstanten gerade meßbar sind und von der Schichtdicke unabhängig geworden sind (siehe oben S 67). Nun ist aber, wie aus den Erörterungen S 70 ff hervorgeht, die mathematische Funktion, nach welcher sich die numerischen Werte dieser Konstanten mit der Schichtdicke resp dem Dispersitätsgrad ändern, keineswegs so sichergestellt resp experimentell

Fig 61



Polarisation des diffus zerstreuten Lichtes von „Goldsol“ bei unendlich feinen Teilchen (nach G. Mie)

Fig 62



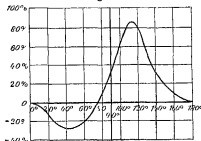
Polarisation des diffus zerstreuten Lichtes von „Goldsol“ bei der Teilchengröße 160 μ m (nach G. Mie)

so weitgehend bestätigt worden, daß die Annahme irgendeiner der aufgestellten Beziehungen nicht noch eine erhebliche Fehlermöglichkeit in sich burge. Es ist dem Verfasser nicht gelungen, aus den Mieschen Rechnungen die hier für diese Abhängigkeit gewählte Funktion zu erkennen, resp überhaupt festzustellen, ob und in welcher Weise dem in der Regel nur wenig berücksichtigten Einfluß des Dispersitätsgrades auf die optischen Konstanten der Metalle hier Rechnung getragen worden ist.

Selbst beim Zugeständnis einer großen Fehlerbreite infolge der Unsicherheit der genannten Voraussetzungen ergeben sich beim Vergleich der Mieschen Theorie speziell für die Pola-

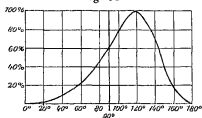
risation noch recht erhebliche Differenzen zwischen Voraussage und Beobachtung. Dies gilt zunächst für die Variation der Lage des Polarisationsmaximums mit dem Dispersitätsgrad. Nach G. Mie soll dasselbe, zum mindesten für Gold, bei Teilchengrößen unter $100 \mu\mu$ bei 90° , bei größeren Teilchen aber bei größeren Winkeln liegen. Nun besteht aber kein Zweifel darüber, daß in Metallsolen beim Altern und ebenso

Fig. 63



Polarisation des diffus zerstreuten Lichtes von „Goldsolen“ bei der Teilchengröße $180 \mu\mu$ (nach G. Mie)

Fig. 64



Polarisation des diffus zerstreuten Lichtes von fingierten vollkommen leitenden unendlich feinen Teilchen

beim Zusatz von Säure eine Vergrößerung der Teilchen, resp. eine Abnahme des Dispersitätsgrades stattfindet. Wenn schon also auch wegen Mangel an direkter Teilchenbestimmung ein unmittelbarer Vergleich zwischen Theorie und der experimentellen Beziehung zwischen Winkel und Dispersitätsgrad nicht möglich ist, so kann doch unzweifelhaft über den Sinn dieser Änderung mit abnehmendem Dispersitätsgrad im Experiment etwas ausgesagt werden. Samtliche hierfür in Betracht kommenden Versuche (von E. Müller) zeigen nun, daß beim Altern oder beim Zusatz von Koagulations-

mitteln, d h beim Großerwerden der Teilchen das Polarisationsmaximum immer nahe an 90° kommt, statt sich von ihm zu entfernen, wie es die Miesche Theorie verlangt. Man vergleiche alle in Tab 19—22 und Fig 53—58 angeführten Fälle stets wandert mit fortschreitender Koagulation, d h zunehmender Teilchengröße, das Polarisationsmaximum von höheren zu niedrigeren Winkeln, und nicht in den hochdispersen, sondern erst in den groberen Stadien nähert sich das Verhalten der Polarisation dem Verhalten nichtmetallischer Dispersoide (vgl z B Kurve B in Fig 56 und Kurve IV in Fig 53 mit der völlig übereinstimmenden Polarisationskurve für Mastixsuspension Fig 48). Dies ist offenbar ein Widerspruch zwischen der Mieschen Theorie und der Erfahrung, während, wie oben erwähnt, die Theorie von J J Thomson-F Ehrenhaft diesen Tatsachen gerecht wird. Desgleichen erklären sich die von G Mie gegen die „elektrische“ Theorie angeführten Befunde R Threlfalls leicht durch die Annahme, daß letzterer Forscher mit relativ grob dispersen Systemen gearbeitet hat, eine Annahme, welche gemäß den Angaben über die Herstellungsmethoden seiner Versuchsobjekte große Wahrscheinlichkeit besitzt. Ob vielleicht die auf S 235 vermerkten kleinen Maxima mancher anscheinend hochdispersen Systeme dem Mieschen Maximum entsprechen, so daß die Gesamtkurve sich zusammensetzt aus einer der Theorie und einer ihr nicht folgenden Kurve (letztere vielleicht die Polarisation groberer Teilchen darstellend usw) — das kann erst durch weitere experimentelle Arbeiten entschieden werden.

Ähnliches gilt auch für die Variation des Betrages der Polarisation mit dem Dispersitätsgrad. Nach G Mie sind nur Goldteilchen unterhalb $100\ \mu\mu$ vollständig polarisiert, die Polarisation wird im allgemeinen um so unvollständiger, je größer die Teilchen sind, wesschon die Miesche Theorie hier Maxima und Minima vorzusehen scheint¹⁾. Aus den Tab 19—21 und Fig 53—57 ergab sich aber für Gold- und Platinsole unter allen Umständen eine Zunahme der Polarisation mit abnehmendem Dispersitätsgrade, d h mit zunehmender Teilchengröße, während nur das kol-

¹⁾ Der Maximalwert der Polarisation beträgt bei $160\ \mu\mu$ 0,76, bei $180\ \mu$ dagegen 0,82, l c S 428, siehe auch die Fig auf S 252 und 253.

loide Silber sich entsprechend der Mieschen Theorie verhält. Auch dies ist ein Widerspiuch, indessen nicht nur zur Mieschen Theorie, sondern auch zu der von J. J. Thomson-F. Ehrenhaft, da mit letzterer zwar das Verhalten von Gold- und Platinsolen, nicht jedoch das der Silbersole übereinstimmt.

Endlich sei noch kurz auf den sehr bemerkenswerten spezifischen Einfluß der Konzentration auf den Betrag der Polarisation hingewiesen (siehe S. 240 ff.), dessen allgemeine Form gleich zu sein scheint für isolierende wie für metallische Teilchen. Dieser komplizierten Funktion trägt weder die Miesche noch die Thomson-Ehrenhafte Theorie Rechnung, insofern als in beiden Unabhängigkeit der Polarisation der Einzelteilchen und dementsprechend ein einfaches proportionales Verhältnis zwischen Polarisation und Konzentration angenommen wird. Sodann aber sei mit Nachdruck darauf hingewiesen, daß auch das des öfteren angeführte Soretische Theorem offenbar nicht die einfache Form haben kann, gemäß welcher die Wiederholung einer Beugung in dispersen Systemen den Betrag der Polarisation unter allen Umständen schwächt. Im Gegenteil scheint experimentell bei sehr großen Verdünnungen eine Verstärkung, erst dann die erwartete Schwächung stattzufinden. — Bezüglich des Einflusses der Wellenlänge und der Intensität des Lichtes auf Lage und Betrag der Polarisation finden sich keine unmittelbaren Folgerungen in der Mieschen Arbeit. —

Zusammenfassend wird man also sagen müssen, daß sowohl die elektrische Theorie von J. J. Thomson-F. Ehrenhaft, als auch diejenige von G. Mie die experimentell gefundenen Erscheinungen der Polarisation in Metallsolen heute noch nicht erschöpfend und befriedigend zu erklären vermag. Dies mag gewiß zum Teil an der schwierigen Definition der zu untersuchenden Systeme liegen, speziell die polydisperse resp. anisopsegmatische Beschaffenheit der meisten natürlichen Dispersoide ist ein von jeder Theorie ungemein schwer zu berücksichtigender Faktor. Zum andern Teil aber liegen zweifellos noch Unvollkommenheiten der Theorie vor. Vielleicht würde ein etwas umfassenderes induktives Studium der Polarisation in Dispersoiden, unter Zuhilfenahme der ultramikroskopischen Methoden der Dispersitätsgradbestimmung, von Methoden zur Herstellung isopsegmatischer Systeme, ferner aber ein

systematischer Vergleich der anscheinend nur quantitativen Verschiedenheiten zwischen isolierenden und metallischen Dispersoiden ein sicheres Fundament für den Aufbau der Theorie ergeben. Es ist vielleicht zu vermuten, daß letztere in noch größerem Maße die elektrischen Eigenschaften der dispersen Phasen zu berücksichtigen haben wird, als dies in der Mieschen Theorie geschehen ist, dagegen nicht auf die spezifischen Werte der andern Eigenschaften so weit verzichten kann, wie dies die Theorie von J. J. Thomson-F. Ehrenhaft tut.

§ 14 Einzelpolarisation in Kolloiden

Zur Beobachtung der Polarisation der Einzelteilchen kolloider Systeme bedarf es ersichtlich des Ultramikroskops. Es handelt sich also um Erscheinungen, die man beobachtet, wenn zwischen ultramikroskopischem Objekt und Lichtquelle ein Polarisator, oder zwischen Objekt und Auge ein Analysator geschaltet wird. Derartige Beobachtungen wurden angestellt u. a. von R. Zsigmondy¹⁾, H. Siedentopf²⁾, W. Steubing³⁾ und W. Bachmann⁴⁾ usw.

Bei kugelförmigen isotropen Teilchen muß, entsprechend den Versuchen von J. Tyndall an Tropfchen, sowie gemäß jeder Theorie der Polarisation, auch das einzelne Teilchen sein Polarisationsmaximum rechtwinklig zur Beleuchtungsachse haben, es muß also die Fresnelsche Polarisationsebene parallel sein der Einfallsebene, d. h. der Ebene durch beleuchtendem und abgelenktem Hauptstrahl. In der Tat zeigen nach H. Siedentopf und W. Steubing vielfach z. B. Goldultramikronen im Ultramikroskop das entsprechende Verhalten: sie verschwinden zweimal bei einer vollständigen Drehung des Analysators, und zwar dann, wenn die Stellung des Nikols \perp (senkrecht) zur Einfallsebene steht. Analog verhalten sich Teilchen in stark hydratisierten Systemen, z. B. in Eisenhydroxyd-, Kupferkarbonatsolen (R. Zsigmondy), ferner in Gelatine-, Agar-, Kieselsäurelösungen usw. (W. Bach-

¹⁾ R. Zsigmondy, Z. Erkenntnis d. Kolloide, Jena 1905, S. 91ff.

²⁾ H. Siedentopf, Ann. d. Physik 10, 11 (1903), Verh. d. D. Physik. Ges. 7, 280 (1905), 12, 22 (1910).

³⁾ W. Steubing, Ann. d. Physik 26, 329 (1908).

⁴⁾ W. Bachmann, Z. f. anorg. Chem. 125 (1912).

mann) Es sind gewöhnlich die lichtschwachen, d h vermutlich kleineren oder aber starker hydratisierten Teilchen, welche am vollständigsten verschwinden, entsprechend dem obigen Befund, daß speziell bei nichtmetallischen Dispersoiden die Polarisation um so vollständiger ist, je höher dispers die Teilchen sind. Häufig sind es auch Aggregate kleiner, optisch oder dimensions-mikroskopischer Teilchen, die selbst zu mikro- und makroskopischen Flocken sich vereinigen können, wobei trotz dieser großen Gesamtdimensionen bei senkrechter Stellung des Nikols ein Auslöschen erfolgt (H Siedentopf bei kolloiden Alkalimetallen in Steinsalz, R Zsigmondy, W Bachmann bei Hydroxyden, Gelatine, Kieselsäure usw.) Durchaus nicht immer braucht die Polarisation total zu sein, mitunter findet nur eine Schwächung, nicht ein völliges Auslöschen der Ultrabilder statt (Gele usw R Zsigmondy, W Bachmann, Goldsol, W Steubing)¹⁾

Indessen hat H Siedentopf bei kolloiden Alkalimetallen im Steinsalz, ferner aber auch bei kolloidem Gold und Silber sowohl in Glas als Dispersionsmittel als auch in wäßriger Dispersion zahlreiche Teilchen beobachten können, welche anomale Polarisation zeigten, d h nicht bei senkrechter Stellung des Nikols verschwanden. Diese Teilchen können von den normal polarisierenden im Objekt durch den Kunstgriff getrennt beobachtet werden, daß man mit von vornherein senkrecht zur Einfallsebene polarisiertem Lichte beleuchtet. Man schaltet also in die Beleuchtungsvorrichtung einen Polarisator senkrecht zur Einfallsebene, so daß die normal polarisierenden Teilchen ausgelöscht sind. Untersucht man nun mit einem zweiten Nikol als Analysator die übriggebliebenen Teilchen, indem man ihn z B durch ein Uhrwerk langsam rotieren läßt, dann verschwinden die übriggebliebenen Teilchen nicht alle auf einmal, sondern periodisch bei den verschiedensten Stellungen des Analysators. Ihr Polarisationsmaximum liegt

¹⁾ Es ist indessen nicht möglich, aus der nur teilweisen Polarisation von Ultramikronen mit einiger Sicherheit auf ihre Zusammensetzung aus noch kleineren Partikeln zu schließen, wie dies R Zsigmondy und W Bachmann (l c) tun. Denn wie aus vorangehender Schilderung hervorgeht, gibt es außer dem Dispersitätsgrade noch eine große Anzahl anderer Variablen, von deren Änderung die Vollständigkeit der Polarisation beeinflußt wird.

also bei individuell verschiedenen Stellungen des Nikols, d h bei verschiedenen Winkeln¹⁾ H Siedentopf fand allgemein, daß insbesondere die größeren Teilchen dieses Verhalten zeigten (z B die ultramikroskopisch orangefarbenen, makroskopisch blauen Goldteilchen des sog Saphirringlases), und fuhrte diese Erscheinung auf eine anisodimensionale Beschaffenheit der Teilchen, d h auf eine blatt- oder nadelförmige Gestalt derselben zurück Eine vorzügliche Bestätigung dieses Schlusses ist die Tatsache, daß kolloides Alkalimetall in Steinsalz, feiner auch Gold- und Silbersol in dünnen adsorbierten Schichten willkürlich zu anomaler Polarisation gebracht werden konnte, einfach dadurch, daß ein einseitig gerichteter Druck auf die Präparate ausgeübt wurde Neben sehr interessanten (übrigens schon von M Faraday beobachteten) Farbanderungen²⁾ erlangten die vorher normal polarisierenden Teilchen die geschilderte anomale Polarisation Die sich unmittelbar anbietende Erklärung ist die, daß durch den einseitigen Druck eine Deformation der Teilchengestalt, insbesondere eine Abplattung usw stattgefunden hat

Daß in der Tat, speziell in Goldsolen, wie bereits früher erwähnt, anisodimensionale Teilchen vorkommen können, wird durch unmittelbare Beobachtung von Ultramikronen in polarisiertem Lichte gezeigt W Steubing (I c) fand, wiederum ganz vorwiegend bei größeren Teilchen (blauen und violetten Goldsolen), daß die Teilchen bei Betrachtung im polarisierten Licht ihr annähernd punktförmiges Bild änderten Sie erschienen auseinandergezerrt, und zwar in zwei Richtungen, horizontal und vertikal, bisweilen nur in einer allein, manchmal in beiden Richtungen zugleich In letzterem Falle erschienen sie als eine Art Kreuz Beifolgende Figur 65 gibt diese Erscheinung nach W Steubing wieder Auch hier kann die Erklärung in einer anisodimensionalen Gestalt der Teilchen gefunden werden, insofern, als bei bestimmter Stellung des Nikols das nach einer Richtung ausgesandte Licht bereits vollständig polarisiert und verschwunden, daß nach einer (oder zwei) andern Richtungen abgelenkte Licht dagegen noch nicht oder unvollständig polarisiert und darum noch sichtbar ist Auch bei

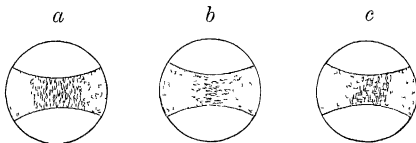
¹⁾ Siehe hierzu Kap 5, Drehung der Polarisationsebene in Kolloiden

²⁾ Diese wurden in Kap 9 besprochen

Farbstoffen sind analoge Beobachtungen gemacht worden. H. Siedentopf¹⁾ fand z. B., daß die grünen langlichen Fädchen, welche frische Benzopurpurinsole unter dem Ultramikroskop zeigen, senkrecht zur Fadenachse ein Maximum linearer Polarisation zeigten — Auf weitere Polarisationsphänomene, welche auf der Doppelbrechung mancher kolloider Systeme beruhen, wird in Kap. 7 eingegangen werden.

Es sei indessen darauf hingewiesen, daß auch noch eine andere Erklärungsmöglichkeit vorliegt, welche auf eine anisodimensionale Gestalt der Teilchen verzichtet und in einer optischen Anisotropie die Ursache für die anormale Polarisation erblickt. Allerdings kristallisieren speziell Gold und Silber bekanntlich regulär (tesseral, oktaedrisch), so daß

Fig. 65



Beobachtungen von Goldultramikronen im polarisierten Lichte
(nach W. Steubing)

diese zweite Erklärung in den vorliegenden Fällen unwahrscheinlich wird. Andererseits gelingt es aber z. B. auch durch Druck sehr verschiedene Körper doppelbrechend und damit anisotrop zu machen (siehe Kap. 7). Daß aber auch kolloide Zustandsformen von Stoffen optisch anisotrop werden können, die in grobdisperssem kristallisierten Zustand isotrop sind, wird aus Kap. 7 zur Genüge hervorgehen.

Anhang: Ermittlung von Dispersitätsgrad und Konzentration aus Polarisationsmessungen.

In Kürze sei darauf hingewiesen, daß eine genauere Kenntnis der Beziehungen zwischen Dispersitätsgrad, Konzentration

¹⁾ H. Siedentopf, Koll.-Zeitsch. 6, 5 (1910)

und Polarisationswinkel oder -betrag eine bequeme Methode umgekehrt zur Ermittlung der ersten beiden Größen darstellen wurde. Fielich wäre hierzu erst einmal die genauere empirische Kenntnis der betreffenden Funktionen notwendig, die voranstehend wiedergegebenen Resultate zeigen die Unerläßlichkeit neuen experimentellen Materials. Andererseits berechtigt die auf S. 216 aufgestellte und geprüfte einfache quantitative Abhängigkeit von Konzentration und Polarisation innerhalb eines großen Konzentrationsgebietes zu der Hoffnung, hier wirklich brauchbare Methoden zu finden.

Theoretisch ist eine derartige Berechnung von F. Ehrenhaff (1 c) auf Grund der von J. J. Thomson und ihm selbst entwickelten Theorie bereits versucht worden. Er gibt die Formel

$$a = \frac{\sqrt{3}}{4\pi} \frac{\lambda}{n},$$

worin a der Teilchenradius, n der Brechungskoeffizient von Luft in Wasser (?) und λ das Maximum der Absorption des Lichtes im Spektrum des betreffenden Dispersoids ist. Da eine Prüfung der mit dieser Formel erhaltenen Zahlenwerte mit den Ergebnissen unabhängiger z. B. ultramikroskopischer Methoden nicht vorgenommen wurde, erubrigt sich die Mitteilung von auf diese Weise bestimmten Dispersitätswerten. Nicht zu vergessen ist dabei, daß die theoretischen Grundlagen dieser Formel gemäß den Ausführungen des vorigen Abschnittes zur Zeit noch nicht als einwandfrei zu bezeichnen sind.

Fünftes Kapitel

Drehung der Polarisationssebene in Kolloiden.

§ 15 Allgemeines. Drehung in Suspensoiden.

1 Allgemeines Bekanntlich existiert eine große Anzahl fester, flüssiger und gasförmiger Stoffe (z. B. Quarz, Rohruckerlösung, Terpentindampf), welche die Polarisationssebene eines Strahles linear polarisierten Lichtes während seines Durchganges drehen, und zwar nach rechts oder nach links. Man erkennt qualitativ das Vorhandensein von „optischer Aktivität“, Drehung der Polarisationssebene oder Zirkularpolarisation dadurch, daß in einem aus Polarisator und Analysator (z. B. aus zwei Nikols) bestehenden Apparat bei senkrechter Stellung der beiden Nikols zueinander keine Verdunklung eintritt wie etwa bei linearer Polarisation, falls der betreffende Körper dazwischen geschaltet wird, wohl aber, wenn der Polarisator oder Analysator um einen bestimmten Winkel nach rechts oder nach links gedreht wird. Die Stärke der optischen Drehung ist dabei zunächst proportional der Schichtdicke der aktiven Substanz. Sie variiert in komplizierter und wechselnder Weise mit der Temperatur. In flüssigen und gasförmigen Dispersoiden nimmt sie besonders häufig zu mit steigender Konzentration, ohne daß indessen letzteres notwendig der Fall ist. Sie variiert mit der Wellenlänge des polarisierten Lichtes, indem häufig die Drehung zunimmt mit abnehmender Wellenlänge, d. h. stärker ist im Violett als im Rot, trotzdem auch anomale Rotationsdispersion zu beobachten ist. Sie ist endlich zuweilen zeitlich unbeständig, d. h. nimmt nach der Herstellung der Lösung zu

oder ab (Multirotation) bis zu einem konstanten Endwert usw. Bei den zunächst in Frage kommenden flüssigen Dispersoiden definiert man als Maß der „spezifischen Drehung“

$$[\alpha]_t = \pm \frac{100}{l} \frac{\alpha}{p \cdot d},$$

wobei t die Temperatur, λ die Wellenlänge des polarisierten Lichtes, α der beobachtete Drehungswinkel, l die Länge der durchstrahlten Flüssigkeitsschicht, p die Gewichtsprocente aktiver Substanz, d die Dichte der Flüssigkeit bei der Temperatur t , das $+$ -Zeichen rechtsdrehende und das $-$ -Zeichen linksdrehende Stoffe bezeichnet. Wegen weiterer Einzelheiten, speziell wegen der Apparatur muß auf die Lehrbücher verwiesen werden¹⁾

Von besonderer Wichtigkeit für das Verständnis der Zirkularpolarisation in Dispersoiden ist nun das Gesetz von Biot (1817), gemäß dem in einem vielphasigen System, z. B. in einem Stapel aufeinandergeschichteter Quarzplättchen die Gesamtdrehung gleich ist der Summe der Einzeldrehungen, in $a \cdot W$ gleich der Drehung, den eine massive Quarzplatte von der Gesamtdicke des Stapels ausüben würde. Direkt als dispersoidchemische Erweiterung dieses Gesetzes kann man bei typisch dispersen Systemen eine Proportionalität zwischen Drehung und Konzentration folgern, wie eine solche in der Tat vielfach (z. B. beim Rohrzucker) gefunden wird. Denn auch in diesem Falle gestattet die allgemeine Lehre von den dispersen Systemen eine Auffassung der gelösten Teilchen als „Schichten“, nur eben von solchen außerordentlich kleiner Dicke. Dies gilt noch mehr für die Zirkularpolarisation in kolloiden und groberen Dispersionen. Freilich ist hierbei stets die Voraussetzung, daß durch Änderung der Konzentration die physikalische Beschaffenheit der dispersen Phase, insbesondere ihr Dispersitäts- und Solvationsgrad nicht beeinflusst wird. Da diese Voraussetzung keineswegs häufig erfüllt ist, so darf man sich nicht wundern, daß auch in Kolloiden eine strenge Proportionalität nicht immer zutrifft.

¹⁾ Siehe insbesondere H. Landolt, Das opt. Drehungsvermögen 2. Aufl. Braunschweig 1898.

2 Experimentelles über optische Aktivität in suspensoiden Systemen

Die anscheinend einzigen Untersuchungen über die Zirkularpolarisation von groberen Dispersionen rühren von H Landolt¹⁾ her. Er untersuchte Natriumchlorat einmal in Kristallplatten, sodann in möglichst fein gepulvertem Zustande (Teilchengröße ca 3—12 μ) in einer Mischung von Alkohol und Schwefelkohlenstoff (zur Erzielung eines mit dem des Salzes gleichgroßen Brechungskoeffizienten), sowie schließlich auch aufgeschüttelte Niederschläge dieses Salzes, die er durch Fällung mit Alkohol aus den gesättigten wäßrigen Lösungen herstellte. Er erhielt für die makroskopische Kristallplatte eine (spezifische) Drehung von $\pm 142^\circ$, für das feinst gepulverte Salz eine solche von $\pm 141^\circ$, d. h. also denselben Wert. Bei den Niederschlägen erhielt H Landolt jedoch stets kleinere Werte für die Drehung. Er fuhr das darauf zurück, daß bei der Alkohol-fällung vermutlich stets sowohl Rechtssalz als auch Linkssalz entsteht, so daß die algebraische Summe entsprechend dem Gesetz von Biot einen kleinen Wert ergibt.

Es erhebt sich nun die wichtige Frage, ob tatsächlich der Wert der Zirkularpolarisation vollkommen unabhängig ist vom Dispersitätsgrade eines suspensoiden Systems. Die von H Landolt beim Zerreiben erreichten Teilchen großen liegen noch beträchtlich z. B. über den für Kolloide charakteristischen Dimensionen. In der Tat mußte er seine Versuchsohren rotieren lassen, um die Teilchen in Suspension zu erhalten. Auf der andern Seite zeigt aber eine molekular-disperse Lösung von Natriumchlorat keine Spur von Zirkularpolarisation. Nun verlangt aber die für das ganze vorliegende Buch grundlegende Auffassung von der Stetigkeit der Übergänge zwischen grob, kolloid und molekular-dispersen Systemen, daß auch die Drehung der Polarisations-ebene nicht plötzlich bei einem Kristalldurchmesser beispielsweise von 1 μ auftreten, dagegen bei etwas kleinern Dimensionen ganzlich fehlen kann. Es wäre also zunächst zu vermuten, daß bei hoher Dispersen, z. B. typisch kolloiden Systemen im vorliegenden Falle eine Abnahme der Drehung

¹⁾ H Landolt, Sitz-Ber. der Berl. Ak. d. Wiss. 1896, S. 785, Ber. d. Dtsch. chem. Ges. 29, 2404 (1896).

erfolgt. Möglicherweise sind dabei die bei Alkoholfällung erhaltenen kleinen Drehungswerte zu einem Teil bereits auf die Abnahme der Zirkularpolarisation bei hohem Dispersitätsgrade zurückzuführen. Der experimentelle Beweis für diese interessante Folgerung ist noch zu erbringen¹⁾.

Für die Drehung der Polarisationsebene in suspensoiden Kolloiden liegen Messungen an ganzen Systemen noch nicht vor²⁾. Wohl aber ist bereits (S. 257) auf die von ihrem Entdecker H. Siedentopf als „anomale“ Polarisation bezeichnete Erscheinung an einzelnen ultramikroskopisch betrachteten Gold- und Alkalimetallteilchen aufmerksam gemacht worden³⁾, die äußerlich eine ganz auffällige Ähnlichkeit mit dem Verhalten zirkularpolarisierender Teilchen zeigt⁴⁾. H. Siedentopf fand, daß einzelne Ultramikronen des durch kolloides Alkalimetall gefärbten Steinsalzes, des gleichen auch die größeren Goldteilchen im sog. Saphirringglas nicht bei senkrechter Stellung des Nikols verschwinden, wohl aber bei verschiedenen Drehungswinkeln des Analysators. Dieses Verhalten entspricht offenbar genau der oben gegebenen Definition eines zirkularpolarisierenden Teilchens, und der Schluß liegt nahe, daß kolloide Metallteilchen die Polarisationsebene zu drehen imstande sind. Es wäre dies um so bemerkenswerter, als diese Drehung der Polarisationsebene durch eine Zirkularpolarisation bei der Beugung des Lichtes hervorgerufen werden mußte. Freilich handelt es sich einstweilen nur um die Möglichkeit, nicht um den sicheren Nachweis der Zirkularpolarisation kolloider Metallteilchen, da die beschriebene Erscheinung möglicher-

¹⁾ Bemerkenswerterweise finden sich noch nicht einmal Versuche über die optische Aktivität von Quarzsuspensionen verschiedenen Dispersitätsgrades. Auch der optisch ungewöhnlich stark aktive Zinnober ($[\alpha] = \pm 325^\circ$) sollte in verschieden dispersem Zustande untersucht werden. Interessant erscheint der Einfluß der Lageänderungen infolge Brownscher Bewegung bei flüssigen Dispersoiden.

²⁾ Es bedarf wohl kaum eines besonderen Hinweises, daß hier ein ebenso unbearbeitetes wie interessantes Gebiet experimenteller Kolloidforschung vorliegt.

³⁾ H. Siedentopf, Verh. d. Dtsch. physik. Ges. 7, 280 (1905) vergl. oben im Text S. 256 ff.

⁴⁾ Diese Möglichkeit wird von H. Siedentopf nicht erwähnt.

Tab 26, A
Optische Drehung organischer Kolloide

| A Tierische Eiweißstoffe | $[\alpha]_D$ |
|--|-------------------|
| Serumalbumin (J Sebelien ¹⁾), dialysierte Lösung in destilliertem Wasser | — 61 bis 62 6" |
| Eialbumin (T B Osborne u G F Campbell ²⁾), in Wasser | — 28 6 bis 30 8" |
| Laktalbumin (J Sebelien, 1 c), dialysierte Lösung in destilliertem Wasser | — 36 4 bis 36 98" |
| Kasein (F Hoppe-Seyler, 1 c) | |
| neutrale Lösung | — 80 0" |
| schwach alkalisch | — 76 0" |
| stark alkalisch | — 91 0" |
| Fibrinogen (C E Cramer ³⁾), in 13 bis 18% Kochsalzlösung | — 35 2 bis 37 7" |
| Gelatine (De Bary, H Trunkel ⁴⁾), das Drehungsvermögen variiert außerordentlich stark mit den Versuchsbedingungen (siehe weiter unten im Text) | — 202 bis 303" |
| β -Gelatine, durch Kochen erhalten (K Kruger, F Framm, H Trunkel, 1 c), variiert ebenfalls außerordentlich stark mit der Dauer der Vorbehandlung usw | — 70 bis 256" |
| Hamoglobin (A Gamgee und Cr Hill ⁵⁾), wässrige Lösung, $[\alpha]$ für rotes Licht | + 10 4" |
| α -Nukleoprotein von Pankreas (A Gamgee und W Jones ⁶⁾), in verd Ammoniak, rotes Licht | + 38 10" |

weise auch durch eine stark anisodimensionale Beschaffenheit der Teilchen erklärt werden kann (H Siedentopf). Falls nämlich die Teilchen nadel- oder blattchenförmige Gestalt haben, d h nach zwei oder einer Dimension nur sehr wenig Licht abbeugen, so kann ein Auslöschen der Teilchen dann erfolgen, wenn die Längsdimensionen der Teilchen

¹⁾ J Sebelien, Z f physiol Chem 9, 445 (1885)

²⁾ T B Osborne und G F Campbell, Journ Amer Chem Soc 22, 422 (1900)

³⁾ C E Cramer, Z f physiol Chem 23, 83 (1897)

⁴⁾ H Trunkel, Biochem Zeitschr 26, 493 (1910)

⁵⁾ A Gamgee und Cr Hill, Hofmeisters Beitr 4, 1 (1903)

⁶⁾ A Gamgee und W Jones, ibid 4, 10 (1903)

Tab 26, B
Optische Drehung organischer Kolloide

| B Pflanzliche Eiweißstoffe | $[\alpha]_D$ |
|---|--------------|
| Edestin aus Hanfsamen (T B Osborne und J F Harris ¹⁾), in 100% NaCl | — 41 7" |
| Globulin aus Leinsamen (T B Osborne und J F Harris) in 10% NaCl | — 43 53° |
| Gliadin aus Weizen (T B Osborne und J F Harris), in 80% Alkohol | — 92 28° |
| Zein aus Mais (T B Osborne und J F Harris), in 90% Alkohol | — 28 0" |
| Nukleinsäure des Weizenembryo (T B Osborne ²⁾) | + 73° |

senkrecht zur Polarisationssebene des einfallenden Lichtes steht. Dies tritt je nach der zufälligen Orientierung der Ultramikronen natürlich bei von Fall zu Fall verschiedenen Winkeln zum Analysator ein. Die experimentelle Entscheidung zwischen diesen zwei³⁾ Möglichkeiten steht noch aus, sie dürfte angesichts der speziellen, noch wenig studierten optischen Bedingungen derartig kleiner Teilchen ziemlich schwierig herbeizuführen sein.

§ 16 Optische Drehung in solvatisierten Emulsoiden

1 Beispiele Literatur

Während die optische Aktivität suspensoider Kolloide noch ein fast völlig unerforschtes Gebiet darstellt, liegen bereits ziemlich zahlreiche Untersuchungen vor über die optische Aktivität speziell organischer Emulsoiden z. B. der Eiweißstoffe. Dagegen fehlen wiederum Untersuchungen über die Drehung anorganischer Emulsoiden wie z. B. der Kieselsäure, Metallhydroxyde usw. Namentlich eine Untersuchung der optischen Aktivität der Kie-

¹⁾ T B Osborne und J F Harris, Journ Amer Chem Soc 25, 853 (1903), siehe auch Ergebn d Physiol 10, 62 (1910).

²⁾ T B Osborne, Amer Journ Physiol 9, 69 (1903).

³⁾ H Siedentopf erwähnt als dritte Möglichkeit das Vorhandensein starker Doppelbrechung in den Ultramikronen, vgl indessen hierzu w u Kap 7.

Tab 26, C
Optische Drehung organischer Kolloide

| C Weitere organische Emulsoide usw | $[\alpha]_D$ |
|---|--------------------|
| Starke (Z Gatlin-Gruszevska ¹⁾ , E Fouard ²⁾ usw), sehr variabel mit den Versuchsbedingungen | + 183 bis 221° |
| Dextrine drehen in der Regel schwächer als Stärke (siehe z B H Landolf, l c S 539ff) | |
| Glykogen (letzte Bestimmung an reinstem Material von Z Gatlin Gruszevska ³⁾) | + 196 57° |
| Zellulose in Kupferoxydammoniak (Levallois ⁴⁾ , nach Béchamp ⁵⁾ sehr variabel, s w u) | — 20° |
| Zelluloseester, z B entstanden durch Behandlung mit Säuren, drehen dagegen rechts (Honig und Schubert ⁶⁾), siehe weiter unten im Text | |
| Nitrozellulosen drehen ebenfalls rechts, Werte stark variabel ⁷⁾ | |
| Kautschuk ist optisch inaktiv (F W Hinrichsen und J Marcusson ⁸⁾) | |
| Tannin, neueste Bestimmungen von E Fischer und K Freudenberg ⁹⁾ , bei 20° in Wasser | + 58 23 bis 70 77° |
| in Alkohol | + 18 43° |
| Weitere Einzelheiten s w u im Text | |

¹⁾ Z Gatlin-Gruszevska, Compt rend 146, 540 (1908)²⁾ E Fouard, L'état colloïdal de l'Amidon etc (Laval 1911), daselbst weitere Literatur³⁾ Z Gatlin-Gruszevska, Pflügers Arch 102, 569 (1904), daselbst die ältere Literatur⁴⁾ Levallois, Bull soc chim (2) 43, 83, 613 (1885), Compt rend 98, 372, 732 (1884), 99, 413, 1027 (1887)⁵⁾ Béchamp, Compt rend 99, 1027, 1122 (1884), 100, 279, 368 (1885)⁶⁾ König und Schubert, siehe die zusammenfassende Darstellung bei C G Schwalbe, Chemie der Cellulose (Berlin 1910—11), S 264ff⁷⁾ Siehe C G Schwalbe, l c S 286⁸⁾ F W Hinrichsen und J Marcusson, Z f angew Chem 23, 49 (1910)⁹⁾ E Fischer und K Freudenberg, Ber d Dtsch chem Ges 45, 921 (1912)

selsaure (als Sol wie als Gel in verschiedenen kolloiden Zuständen) wäre offenkundig von allegrößtem Interesse im Hinblick auf die bekannte optische Aktivität kristallisierten Quarzes. Es wäre z. B. bei einer derartigen Untersuchung der spontanen Zustandsänderungen der Kieselsauregallerten vielleicht möglich, die ersten Entwicklungsstadien von Kristallisationsprozessen messend zu verfolgen usw.

Für Eiweißstoffe ist allgemein eine Linksdrehung charakteristisch¹⁾. Dies gilt speziell für die freien oder nativen, amphoter reagierenden Systeme von Eiweißsauren und -basen, während unter den Eiweißsalzen und Spaltprodukten häufig auch rechtsdrehende Stoffe sind. Gleichfalls rechtsdrehend sind auch komplexere Verbindungen wie Hamoglobin, Nukleoprotein usw. Aus der sehr umfangreichen Literatur sind in voranstehenden Tabellen Beispiele wiedergegeben, welche über Sinn und Größenordnung der optischen Aktivität in diesen Systemen orientieren. Die Beobachtungen sind in der Regel bei Zimmertemperatur und Naturnacht angestellt worden.

2 *Multirotation in emulsoiden Kolloiden*

Unter Multirotation versteht man die zeitliche Veränderlichkeit der optischen Aktivität molekular disperser Systeme, die Änderungen erfolgen teils aus unbekannten Ursachen d. h. spontan, oder aber werden katalytisch durch verschiedene Zusätze hervorgerufen (siehe H. Landolt, l. c. S. 229 ff., sowie weiter unten im Text). Bei der schon oft hervorgehobenen Labilität der Eigenschaften kolloider und speziell solvatisierter emulsoider Systeme ist von vornherein ein analoges Verhalten zu erwarten. In der Tat ist die zeitliche Variation der optischen Drehung zuerst an mit Alkali versetzten β -Gelatinelösungen (F. Framm²⁾), sodann in weitgehend gereinigten nativen Gelatinesolen (R. Boehm, H. Trunkel³⁾) und

¹⁾ Wegen Einzelheiten und Literatur vgl. H. Landolt, l. c. S. 629 ff., O. Cohnheim, Chemie der Eiweißkörper 3. Aufl. 1911, T. B. Robertson, Physik Chemie d. Proteine, Dresden 1912, S. 311 ff., T. B. Osborne, The Vegetable Proteins (London 1909), F. Hoppe-Seylers Handb. d. Physiol. usw. 7. Aufl. (Berlin 1903), S. 368.

²⁾ F. Framm, Pflügers Arch. 68, 144 (1897).

³⁾ H. Trunkel, Biochem. Zeitschr. 26, 493 (1910).

schließlich auch in Starkesolen (E Fouard¹⁾) beobachtet worden. Die spontanen d. h. ohne Zusätze erfolgenden Änderungen reiner Gelatine- und Starkesole seien zunächst geschildert.

Eine durch Erwärmung hergestellte Gelatinelösung (H Tunkel) zeigt bei Zimmertemperatur nicht konstante Drehung, sondern eine stetige Zunahme der Aktivität bis zu einem konstanten Maximalwert. Die Zeiten bis zur Erreichung dieses Maximums schwanken je nach den Versuchsbedingungen innerhalb 12 bis 120 Stunden, die Zunahmen der Drehung (verglichen mit dem Anfangswert) können mehr betragen als der Anfangswert selbst, so daß am Schluß des Vorganges die Drehung mehr als verdoppelt sein kann.

Die Einstellung auf den Maximalwert erfolgt nun um so schneller, je niedriger die Beobachtungstemperatur ist. So erforderte die Einstellung im Mittel einer großen Versuchsserie

50,5 Stunden bei 10°, 74,5 St. bei 20°, 97,5 St. bei 25°.

Bei Temperaturen über 25° verschwindet die Erscheinung der Multitrotation allmählich, es stellt sich ein Maximalwert, ähnlich wie bei sehr tiefen Temperaturen, sehr schnell ein, nur mit dem wichtigen Unterschied, daß bei höheren Temperaturen die Differenz zwischen Anfangs- und Endwert minimal, bei tiefen Temperaturen jedoch maximal ist.

Eine Veranschaulichung dieser Verhältnisse gibt Tab. 27 auf S. 270 und Fig. 66. Die Erscheinung der Multitrotation ist um so ausgesprochener, je allmählicher die Krümmung der Kurven ist. In den extremen Fällen, bei sehr niedriger und sehr hoher Temperatur verschwindet der allmähliche Anstieg der Drehungswerte, im ersteren Falle darum, weil die Einstellung zu schnell erfolgt, im zweiten darum, weil der Betrag der Drehungsänderung zu klein ist.

Die Temperatur hat noch einen weiteren Einfluß auf die Multitrotation der Gelatine. Je länger (und je höher) das Sol vorher erhitzt worden ist, um so geringfügiger werden die zeitlichen Variationen. Für den Einfluß der Er-

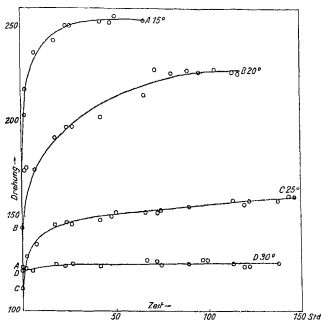
¹⁾ E. Fouard, L'état colloïdal de l'Amidon etc. (Laval 1911).

1 AD 2/

Einfluß der Temperatur auf die Multirotation der Gelatine nach H. Trunkel

| T = 15° c = 0.53 % | | | T = 15° c = 0.45 % | | | T = 25° c = 0.45 % | | | c = 0.48 % T = 30° | | |
|-----------------------|------------------|--------|-----------------------|------------------|--------|-----------------------|------------------|--------|-----------------------|------------------|-------|
| t | [α] _D | k | t | [α] _D | k | t | [α] _D | k | t | [α] _D | k |
| 0 h | -123.5° | — | 0 | -144.3° | — | 0 | -111.6° | — | 0 | -122.7° | — |
| 1 | 203.6 | 203.6 | 1 | 174.3 | 174.3 | 1 | 122.2 | 122.1 | 1 | 123.8 | 123.8 |
| 2 | 216.8 | 212.8 | 2 | 175.4 | 168.3 | 2 | 128.6 | 123.4 | 2 | 123.8 | 123.8 |
| 7 | 236.6 | 210.7 | 6.5 | 174.3 | 155.8 | 7 | 134.6 | 119.8 | 5 | 120.7 | 120.7 |
| 17.5 | 242.3 | 204.1 | 17.5 | 192.1 | 161.8 | 17.5 | 145.6 | 122.6 | 17.5 | 124.8 | 124.8 |
| 23.5 | 250.7 | 212.3 | 23.5 | 196.5 | 162.6 | 23.5 | 146.6 | 121.3 | 23.5 | 123.8 | 123.8 |
| 26 | 250.7 | 210.9 | 26 | 197.6 | 162.5 | 26 | 145.6 | 119.7 | 26 | 124.8 | 124.8 |
| 41.5 | 252.6 | 200.4 | 42 | 203.2 | 162.4 | 41.5 | 148.7 | 118.9 | 41 | 123.8 | 123.8 |
| 47.5 | 252.6 | 202.0 | 65.5 | 214.3 | 166.7 | 47.5 | 149.8 | 118.8 | 65.5 | 126.9 | 126.9 |
| 50 | 255.5 | 202.0 | 71 | 228.7 | 177.2 | 50 | 151.9 | 120.1 | 71.5 | 125.9 | 125.9 |
| 65.5 | 253.6 | 197.3 | 80 | 226.5 | 174.1 | 65.5 | 151.9 | 118.2 | 74 | 123.8 | 123.8 |
| | | | 89.5 | 227.7 | 173.8 | 71.5 | 150.9 | 117.6 | 89.5 | 124.8 | 124.8 |
| | | Mittel | 95 | 226.5 | 172.4 | 74 | 153.0 | 118.2 | 98 | 126.9 | 126.9 |
| | | 207.6 | 104 | 128.7 | 173.1 | 89.5 | 155.1 | 118.5 | 113.5 | 126.9 | 126.9 |
| | | | 113.5 | 226.5 | 170.5 | 113.5 | 158.3 | 116.8 | 119.5 | 123.8 | 123.8 |
| | | | 116 | 225.4 | 169.5 | 119.5 | 156.2 | 118.8 | 122 | 123.8 | 123.8 |
| | | | | | Mittel | 122 | 158.3 | 117.4 | 137.5 | 124.8 | 124.8 |
| | | | | | 168.3 | 137.5 | 159.4 | 118.6 | | | |
| | | | | | | 143.5 | 160.4 | 119.1 | | | |
| | | | | | | 146 | 160.4 | 119.0 | | | |
| | | | | | | | | Mittel | | | |
| | | | | | | | | 119.4 | | | |

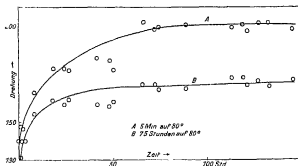
Fig 66



Einfluß der Temperatur auf die Multirotation der Gelatine
(nach Versuchen von H Trunkel)

hitzungsdauer gibt Fig 67 zwei Beispiele, von der Wieder-
gabe der Zahlen sei wegen der großen Versuchsfehler ab-
gesehen Durch Einwirkung höherer Temperaturen (z B
100°) tritt bekanntlich jener Umwandlungsprozeß ein, der

Fig 67



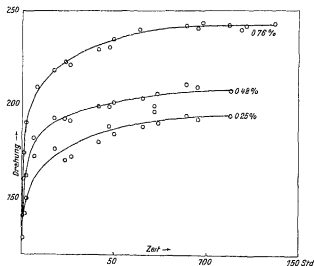
Einfluß des Erhitzens auf die Multirotation der Gelatine
(nach Versuchen von H Trunkel)

zur Bildung der nicht mehr gelatinierenden β -Gelatine führt (über die besonders charakteristische Abnahme der inneren Reibung dabei siehe z B Grundriß, 3 Aufl 1912, S 198) β -Gelatine nun zeigt keine Multirotation, wie schon F Fiamm fand, und wie nachfolgende Tabelle zeigt

Tab 28
Optische Drehung von β -Gelatine nach H Trunkel

| Die 0.38%ige Lösung wurde 45 Stunden auf 100° erhitzt | |
|--|-------------------|
| t | $[\alpha]_D^{25}$ |
| 0h | — 123.6° |
| 1 | 127.5 |
| 2 | 127.5 |
| 8 | 123.6 |
| 17 | 124.9 |
| 23 | 126.2 |
| 26 | 126.2 |
| 31 | 124.9 |
| 37 | 123.6 |

Fig 68



Einfluß der Konzentration auf die Multirotation der Gelatine bei 20°
(nach Versuchen von H Trunkel)

Tab 20
Einfluß der Konzentration auf die Multirotation der Gelatine bei 20° C
(nach Versuchen von H Trunkel)

| t | A c = 0.25 % [α] _D ²⁰ | | | B c = 0.48 % [α] _D ²⁰ | | | C. c = 0.76 % [α] _D ²⁰ | | |
|-------|--|-----------------------|------|--|-----------------------|------|---|-----------------------|------|
| | beob | berechn | Δ | beob | berechn | Δ | beob | berechn | Δ |
| 0h | 127.9 | — | — | 143.6 | — | — | 141.1 | — | — |
| 1 | 141.9 | 145.7 | -3.8 | 160.3 | 158.0 | +2.3 | 174.6 | 182.6 | -8.0 |
| 2 | 149.9 | 151.9 | -2.0 | 162.3 | 164.7 | -2.4 | 190.4 | 190.4 | 0 |
| 6 | 171.9 | 162.2 | +8.7 | 182.1 | 175.9 | +6.2 | 208.8 | 206.9 | +1.9 |
| 17.5 | 175.9 | 173.0 | +2.9 | 192.5 | 187.6 | +4.9 | 217.9 | 216.9 | +1.0 |
| 23.5 | 169.9 | 176.1 | -6.2 | 192.5 | 191.1 | +1.4 | 222.5 | 220.7 | +1.8 |
| 26 | 171.9 | 178.8 | -6.9 | 191.5 | 193.9 | -2.4 | 221.2 | 222.1 | -0.9 |
| 41.5 | 179.9 | 182.1 | -2.2 | 198.8 | 197.6 | +1.2 | 229.1 | 228.4 | +0.7 |
| 47.5 | 187.9 | 183.7 | +4.2 | 198.8 | 199.2 | -0.4 | 230.4 | 230.3 | +0.1 |
| 50 | 183.9 | 184.0 | -0.1 | 200.8 | 199.5 | +1.3 | 235.0 | 231.0 | +4.0 |
| 65.5 | 187.9 | 187.3 | +0.6 | 202.9 | 203.0 | -0.1 | 240.0 | 234.4 | +5.6 |
| 71.5 | 195.9 | 188.2 | -2.3 | 198.6 | 204.1 | -5.3 | 242.0 | 239.2 | +2.8 |
| 74 | 189.9 | 188.6 | +1.3 | 206.0 | 204.6 | +1.4 | 240.3 | 240.1 | +0.2 |
| 89.5 | 193.9 | 190.8 | +3.1 | 210.2 | 206.9 | +3.3 | 242.0 | 240.5 | +1.5 |
| 95.5 | 191.9 | 191.6 | +0.3 | 209.2 | 207.7 | +1.5 | 242.2 | 242.6 | -0.4 |
| 113.5 | 193.9 | 193.5 | +0.4 | 207.1 | 209.9 | -2.8 | 239.6 | 243.4 | -3.8 |
| | | m = 0.06 k = 145.7 | | | m = 0.06 k = 158.6 | | 241.6 | 243.7 | -2.1 |
| | | | | | | | 242.9 | 245.4 | -2.5 |
| | | | | | | | | m = 0.06 k = 182.7 | |

Die Konzentration beeinflusst die Multirotation der Gelatine insofern, als die Zunahme relativ wie absolut um so größer wird, je konzentrierter das Sol ist. Umstehende Tab 29 sowie Fig 68 geben ein Bild dieses Einflusses.

Über den Einfluß von Zusätzen auf die Multirotation der normalen Gelatine ist noch nichts bekannt, wohl aber über den Einfluß von Zusätzen auf die Drehung der β -Gelatine. Von F. Framm wurde die interessante Erscheinung festgestellt, daß die sonst zeitlich bestandige β -Gelatine multirotierend wird in Gegenwart von Alkali, nicht jedoch von Säuren. Und zwar nimmt die Rotation bei Alkalizusatz stetig und regelmäßig ab, wie Tab 30 und Fig 69 zeigen, während Säurezusatz (innerhalb der beobachteten Zeiten!) keinen Einfluß hat. Die Abnahme erfolgt so regelmäßig, daß diese Versuche auch einer mathematischen Formulierung zugänglich erscheinen.

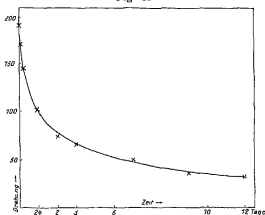
Tab 30
Multirotation von β -Gelatine bei Alkalizusatz
(nach F. Framm)

| | Zeit | "D |
|---|-------------|---------|
| | nach 10 Min | — 191.8 |
| 10 Glutin + 10 H ₂ O | | |
| 50 Glutin + 50 NaOH (10.35 %) | nach 10 Min | 171.2 |
| | " 5 h | 146.4 |
| | " 22 h | 103.2 |
| | " 2 Tagen | 75.6 |
| | " 3 " | 67.4 |
| | " 6 " | 50.0 |
| | " 9 " | 35.4 |
| | " 12 " | 32.0 |
| 10 Glutin + 10 HCl (9.78 %) | sofort | — 167.6 |
| | nach 24 h | 167.6 |
| | " 48 h | 167.2 |
| | " 90 h | 167.4 |
| 10 Glutin + 10 H ₂ SO ₄ (13.13 %) | sofort | — 170.6 |
| | nach 24 h | 179.0 |
| | " 48 h | 173.0 |
| | " 90 h | 177.6 |

Diesem Verhalten entspricht genau dasjenige von Starkesolen. Nach E. Fouaid (l. c. S. 82) ist das Rotationsvermögen einer sauren Starkelosung weitgehend konstant. Umgekehrt fällt innerhalb 24 Stunden die Drehung eines Starkesols bei Zusatz von nur $\frac{1}{1000}$ norm. KOH herab von 191,5 auf 186,2°.

Sehr bemerkenswert ist nun, daß die Viskosität von Eiweißlösungen ganz ähnliche zeitliche Veränderungen bei Zusatz von Alkali zeigt. Zwar wirken auch Säuren in analoger Weise, jedoch ist die zeitliche Variation der Vis-

Fig. 69



Multirotaion von β -Gelatine bei Alkalizusatz
(nach Versuchen von F. Framm)

kosität bei Säurezusatz in der Regel nicht so umfangreich. Wie K. Schorr¹⁾ fand (siehe auch Grundriß 3. Aufl. 1912, S. 209 ff.), nimmt die innere Reibung von Alkalieweiß ebenfalls stark ab mit der Zeit, allerdings nach einem anfänglichen kleineren Anstieg. Es ist dem Verfasser wahrscheinlich, daß eine genauere polarimetrische Untersuchung sowohl dieser Eiweißsole (Serumalbumin), als aber auch speziell der normalen Gelatine ebenfalls einen primären Anstieg bei Alkalizusatz, eine multirotaierende Wirkung auch von Säuren, überhaupt eine noch viel weitgehendere Analogie zwischen der Multirotaion und der „Multiviskosität“ ergeben wird (siehe hierzu weiter unten S. 289 ff.).

¹⁾ K. Schorr, Biochem. Zeitschr. 18, 173 (1908), 97, 424 (1911)

Multirotation bei andern Kolloiden scheint bisher nur an der Stärke beschrieben worden zu sein. E. Fouard (l. c. S. 56) fand, daß auch reine, aber auf verschiedene Weise durch Erhitzen hergestellte Stärkehydrosole keine konstante Polarisation zeigten, sondern daß letztere spontan zunimmt, analog also dem Verhalten der Gelatine. Genauere Zahlenangaben fehlen.

Es steht außer Zweifel, daß grundsätzlich alle emulsoiden solvatisierten Kolloide, die zu sog. inneren Zustandsänderungen befähigt sind, Multirotation zeigen werden, und es liegt hier ein großes unbebautes Feld experimenteller Arbeit vor. Die weitere Möglichkeit, die Multirotation methodisch zur Charakterisierung von Gelatinierung, Quellung usw. zu verwenden, soll hier nur angedeutet werden.

**3. Kinetik der
Multirotation
der Gelatine**

Die Ausführungen des vorangehenden Abschnitts zeigen, daß bei emulsoiden solvatisierten Kolloiden der Wert der optischen Aktivität zuweilen (vermutlich aber sehr häufig) eine Zeitfunktion ist, so daß, wie z. B. schon E. Fouard (l. c. S. 57) hervorhebt, die Angabe eines absoluten Wertes der spezifischen Drehung solcher Stoffe unmöglich erscheint, ebenso unmöglich wie z. B. die Angabe eines absoluten Wertes der Viskosität. Nun ist diese Tatsache der zeitlichen Variabilität einer Eigenschaft so charakteristisch für Stoffe in kolloidem Zustand, daß an dem vorliegenden Beispiel kurz das Verfahren demonstriert werden kann, das man zur Bewältigung dieser Schwierigkeit einzuschlagen hat. Eine solche Darstellung erscheint um so wichtiger, als noch außerordentlich häufig in der Kolloidchemie einfache Zahlen da angegeben werden, wo es sich in Wirklichkeit um ganze Zahlenreihen mit parallelen Zeitreihen handelt. Während man als fast selbstverständlich Eigenschaftswerte als Funktionen von Konzentration und Temperatur darstellt, wird die Zeitabhängigkeit kolloider Eigenschaften heute noch in ganz unverhältnismäßiger Weise unberücksichtigt gelassen¹⁾.

¹⁾ Siehe Grundr., 1. Aufl. 1909, S. 267, „Die neuere Entwicklung der Kolloidchemie“ (Dresden 1912), S. 18, Koll.-Zeitschr. 12, 218 (1913) usw., daselbst auch Angaben über neuere kinetische Arbeiten.

Fig 70

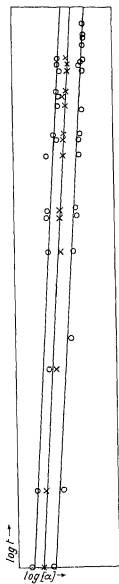
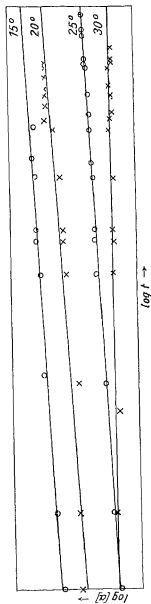


Fig 71



Die erste Stufe zur rationellen Charakterisierung der optischen Aktivität eines multirotierenden Kolloids ist die Aufstellung einer Geschwindigkeitsgleichung, d. h. einer Beziehung von der allgemeinen Form $\frac{dx}{dt} = f(c, t)$, worin dx die Zu- oder Abnahme der Rotation in der Zeit dt , f irgendeine Funktion und c, t weitere Variablen der Drehung sind. Die rechnerische und graphische Bearbeitung der Zahlen von H. Trunkel¹⁾ ergibt nun zunächst das Bestehen einer Geschwindigkeitsgleichung von der (bereits integrierten) Form²⁾

$$[\alpha]_D = k \cdot c^m$$

Hierin ist c die Konzentration, k und m sind Konstanten. Man prüft das Zutreffen dieser Beziehung durch Logarithmieren der Gleichung $\log [\alpha]_D = k + m \log c$ und Eintragen der Logarithmen in ein rechtwinkliges Koordinatensystem, die Verbindung der Schnittpunkte gibt beim Zutreffen der Formel eine gerade Linie, deren Tangente den Wert der Exponenten m darstellt. Fig. 70 und 71 zeigen in dieser Form das Zutreffen der aufgestellten Beziehung. In Tab. 29 ist auch eine Berechnung gemäß dieser Formel vorgenommen worden, die Übereinstimmung mit der Beobachtung ist bei Berücksichtigung der Versuchsfehler vorzüglich.

Von Wichtigkeit erscheint nun, daß die aufgestellte Formel nicht nur für eine Konzentration und für eine Temperatur, sondern für ein ganzes Bereich dieser zwei Variablen gilt, wie aus den Tabellen hervorgeht. Bemerkenswert ist weiterhin, daß der Exponent m für alle (untersuchten) Konzentrationen und Temperaturen konstant, nämlich $= 0,06$ ist. Dies geht aus dem parallelen Verlauf der Geraden in Fig. 70 und 71 hervor. Die Multirotation verschieden konzentrierter und warmer Gelatinesole wird also ganz allgemein dargestellt durch die Gleichung

¹⁾ Von H. Trunkel selbst ist eine Berechnung seines Materials nicht versucht worden.

²⁾ Ein Versuch der Berechnung z. B. gemäß der Formel $\frac{dx}{dt} = k(M - x)$ wobei M das Maximum der Drehung darstellt, ergibt stark abfallende Werte von k .

$$[\alpha]_D^t = k \cdot c^{0.06}, \quad (1)$$

wobei natürlich k seinerseits mit Temperatur und Konzentration variiert

Zur näheren Charakterisierung der Variation des k -Wertes mit Konzentration und Temperatur besteht nun die zweite Aufgabe in dem Auffinden von mathematischen Beziehungen zwischen k und c einerseits, zwischen k und t andererseits. Graphische und rechnerische Versuche zeigen, daß k sowohl von der Konzentration wie auch von der Temperatur innerhalb des Versuchsgebietes linear abhängig ist. Es wächst k geradlinig mit wachsendem c , und nimmt geradlinig ab mit wachsendem t . Die Abhängigkeit der Konstanten k von der Konzentration wird nun dargestellt durch die lineare Formel

$$k = 0.687 (100c + 186), \quad (2)$$

die Funktion zwischen k und der Temperatur durch die Gleichung

$$k = 9.17 (38 - t) \quad (3)$$

Das Zutreffen dieser Beziehungen geht aus folgender Rückberechnung der Konstantenwerte hervor:

I Abhängigkeit der Konstante k von der Konzentration

| | | | |
|--------------------|-------|-------|-------|
| k aus Formel (1) | 145.7 | 158.6 | 182.7 |
| k aus Formel (2) | 145.0 | 160.7 | 180.0 |
| Δ | +0.7 | -2.1 | +2.7 |

II Abhängigkeit der Konstante k von der Temperatur

| | | | |
|--------------------|-------|-------|-------|
| k aus Formel (1) | 207.6 | 168.3 | 119.4 |
| k aus Formel (3) | 210.9 | 165.1 | 119.2 |
| Δ | -3.3 | +3.2 | +0.2 |

Zusammenfassend können wir also sagen, daß die spontane Multirotation der Gelatine in ihrer Abhängigkeit von Konzentration und Temperatur innerhalb des Bereichs der bisherigen Versuche dargestellt wird durch das System folgender Gleichungen

$$\begin{cases} [\alpha]_D^t = k \cdot c^{0.06} \\ k = 0.687 (100c + 186) \\ k = 9.17 (38 - t) \end{cases}$$

Es bedarf natürlich noch weiterer Versuche, um dieses System von Gleichungen zu erweitern in bezug auf die Abhängigkeit der Drehung von der Dauer der vorhergehenden Erhitzung, der Konzentration von Zusätzen usw. Ein solches möglichst vollständiges Gleichungssystem stellt die ideale Charakteristik prinzipiell fast jeder Eigenschaft eines Kolloids dar, da es nämlich nur wenige Größen in kolloiden Systemen gibt, welche zeitlich nicht veränderlich sind¹⁾

4. Einfluß der Konzentration

Angesichts der vermutlich großen Verbreitung der Multiplikation in kolloiden Systemen hat die Angabe einzelner Zahlenwerte für den Einfluß von Konzentration, Temperatur usw. nur dann Sinn, wenn die zugrunde liegenden Messungen unter auch zeitlich gleichen Versuchsbedingungen gewonnen worden sind. Aus diesem Grunde sind die im folgenden wiedergegebenen Zahlen mit Vorbehalt anzusehen.

Bei der Betrachtung des Einflusses der Konzentration auf die Drehung ist zu unterscheiden zwischen seiner Wirkung auf den absoluten Drehungswert (den beobachteten Drehungswinkel α und auf das spezifische Drehungsvermögen $[\alpha]$

Ersterer Wert, der Drehungswinkel, nimmt, soweit bekannt, auch in emulsoiden Kolloiden zu mit steigender Konzentration, analog dem normalen Verhalten der Molekuldispersoide. Diese Zunahme ist in manchen Fällen so erheblich (siehe im folgenden z. B. die Zahlen für β -Gela-

¹⁾ Anmerungsweise sei darauf hingewiesen, daß obige Gleichung (1) bei höheren Temperaturen (30° und mehr) ihre Gültigkeit verlieren muß, gleichzeitig mit dem Aufhören der zeitlichen Variabilität der Drehung. Dies geht graphisch aus dem nicht mehr geneigten, sondern zur Abszisse parallelen Verlauf der Logarithmen-Grade für 30° in Fig. 70 und 71 hervor. Streng genommen erfordert auch das Auftreten eines Drehungsmaximums eine Formel mit 3 Konstanten (analog z. B. den neueren „Adsorptionsgleichungen“), doch genügt, wie die Tabellen zeigen, bereits obige Gleichung weitgehend den Beobachtungen.

tine), daß man gut eine neue Methode zur Konzentrationsbestimmung derartiger Kolloide auf Grund dieser Variation der Drehung mit der Konzentration entwickeln konnte. Die Zunahme des absoluten Drehungswinkels findet statt sowohl bei multitrotierenden als auch bei zeitlich wenig variablen Kolloiden. Beispiele finden sich in den folgenden Tabellen.

Für das spezifische Drehungsvermögen, bei welchem definitionsgemäß (siehe S. 262) der Einfluß der Konzentration eliminiert werden soll, wird in der Tat mehrfach Konstanz bei varuierender Konzentration angegeben, z. B. beim Eieralbumin (F. Hoppe-Seyler, 1 c) und bei normaler Gelatine (de Bary¹⁾). Letztere Angabe berücksichtigt jedoch nicht die Multitrotation dieser Sole, und in der Tat haben die neueren Messungen von H. Trunkel (1 c) einen, wenn auch nicht großen Anstieg des (nach längerer Zeit erreichten) Maximums der Drehung ergeben. Dies zeigen Tab. 29 und Fig. 68. Bei der kinetischen Definition des spezifischen Drehungsvermögens, wie sie im vorangehenden Abschnitt zu geben versucht wurde, wachsen die Geschwindigkeitskonstanten deutlich mit steigender Konzentration in der S. 279 angegebenen linearen Weise.

Dagegen ändert sich die spezifische Drehung deutlich mit der Konzentration bei der nicht mehr multitrotierenden β -Gelatine. F. Framm²⁾ fand folgende Abhängigkeit der

Tab. 31
Einfluß der Konzentration auf das Drehungsvermögen der β -Gelatine (nach F. Framm)

| c (gr in 100 ccm) | α | | $[\alpha]_D^{16} \text{ } ^\circ$ |
|----------------------|----------|----------|-----------------------------------|
| | beob. | berechn. | |
| 1 | — 68.2 | 70.0 | — 113.7 ^a |
| 2 | 136.8 | 140.0 | 114.0 |
| 3 | 211.6 | 210.0 | 117.5 |
| 4 | 283.4 | 280.0 | 118.1 |
| 5 | 362.0 | 356.0 | 120.7 |

*) Die Werte für das spezif. Drehungsvermögen sind entnommen aus H. Landolf, 1 c S. 630.

¹⁾ de Bary, Hoppe-Seylers Mediz.-chem. Unters. 1, 71 (1866).

²⁾ F. Framm, Pflügers Arch. f. Physiol. 68, 144 (1897).

Drehung von der Konzentration, wobei α der direkt abgelesene Winkel, $[\alpha]$ die spezifische Drehung bei Natriumlicht und 16°, c die Konzentration darstellt

Zunächst zeigt sich die außerordentlich starke Zunahme des absoluten Drehungswinkels mit zunehmender Konzentration, die so stark ist, daß bereits bei 5% die abgelesene Drehung funfmal so groß ist wie bei 1%. Diese Empfindlichkeit der Zirkularpolarisation wurde durchaus ihre Verwendung zur Konzentrationsbestimmung in Leimlösungen nahelegen¹⁾ Sodann zeigt die Tabelle, daß die spezifische Drehung zunimmt mit steigender Konzentration Dies ist bemerkenswert, da der bei weitem häufigere Fall die Abnahme des spezifischen Drehungsvermögens mit zunehmender Konzentration ist (siehe H Landolt, I c S 148, analog wie β -Gelatine verhält sich hierin z B Nikotin in Wasser) Den häufigeren, also entgegengesetzten Konzentrationseinfluß zeigt z B Fibrinogen aus Rinderblut (gelöst in 2–3prozentiger Kochsalzlösung) nach C D Cramer (I c)

Tab 32

Einfluß der Konzentration auf das Drehungsvermögen von Fibrinogen (nach C D Cramer)

| I | | | | II | | | |
|---------|------|--------------|--------------|---------|------|--------------|--|
| c | beob | " berechn | $[\alpha]_D$ | c | beob | " berechn | |
| 0 265 % | – 12 | – 11 7 | – 37 7 ° | 0 225 % | – 12 | – 12 5 | |
| 318 | 14 | 14 1 | 36 5 | 400 | 22 | 21 9 | |
| 414 | 18 | 18 4 | 36 2 | 481 | 27 | 26 2 | |
| 426 | 18 | 19 0 | 35 2 | 592 | 32 | 32 2 | |

III (alkalisch „Thrombosin“)

| c | beob | " berechn |
|---------|------|--------------|
| 0 288 % | – 16 | – 15 9 |
| 408 | 22 | 22 3 |
| 487 | 27 | 26 5 |
| 590 | 32 | 32 1 |

¹⁾ Der Verfasser hat nicht ausfindig machen können, ob diese Methode zur Gehaltsbestimmung von Leimlösungen bereits versucht worden ist

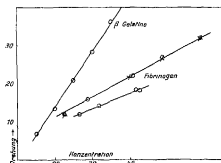
Obgleich also auch hier der absolute Wert des Drehungswinkels stark steigt mit zunehmender Konzentration, nimmt der Wert $[\alpha]$ gleichzeitig ab

Wie Fig 72 zeigt, ist die Abhängigkeit des absoluten Drehungswinkels von der Konzentration sowohl bei der β -Gelatine wie beim Fibrinogen mit vorzüglicher Annäherung linear, es gilt in a W die Gleichung

$$\alpha = k \cdot c + A,$$

wobei k und A für das betreffende Kolloid spezifische Konstanten sind. Die in Tab 32 als „berechnet“ angegebenen Werte sind entsprechend dieser Gleichung erhalten worden

Fig 72



Einfluß der Konzentration auf die optische Drehung von Eiweißsolen

Beobachtung und Rechnung stimmen ganz vorzüglich — Diese einfache Funktion läßt die Anwendung der Zirkularpolarisation zur Konzentrationsbestimmung derartiger Kolloide noch ganz besonders vorteilhaft erscheinen

5 Einfluß der Temperatur

Der Einfluß der Multirotation äußert sich nicht minder auf die Variation der Drehungswerte bei wechselnder Temperatur, so daß auch hier Einzelwerte nur bedingte Gültigkeit besitzen. Die Geschwindigkeitskonstanten der kinetisch definierten Drehung der normalen Gelatine nehmen nach S 279 ab mit steigender Temperatur. Für die beobachteten Drehungswerte gibt de Barv (l c) ebenfalls eine Abnahme an. Die genaueren Unter-

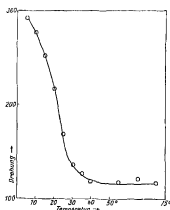
suchungen von H Trunkel (1 c) zeigen die in Tab 33 und Fig 73 wiedergegebene Abhängigkeit des Drehungsmaximums von der Temperatur

Tab 33
Einfluß der Temperatur auf das Drehungsmaximum der Gelatine (nach H Trunkel)

| t° | $[\alpha]_{D \max}$ | t° | $[\alpha]_{D \max}$ |
|-------------|---------------------|-------------|---------------------|
| 5° | 292° | 35° | 126° |
| 10 | 276 | 40 | 118 |
| 15 | 251 | 55 | 118 |
| 20 | 216 | 65 | 120 |
| 25 | 168 | 75 | 116 |
| 30 | 136 | | |

Es handelt sich um Mittelwerte für $[\alpha]_{D \max}$

Fig 73



Einfluß der Temperatur auf das Drehungsmaximum der Gelatine (nach Versuchen von H Trunkel)

Ob die in Fig 73 wiedergegebene komplizierte Form der Abhängigkeit den Tatsachen wirklich entspricht, oder aber auf die nicht ganz gleichmäßigen Beobachtungen zurückzu-

Tab 34
Einfluß von Zusätzen auf das Drehungsvermögen
von β -Gelatine (Glutin) nach F. Framm

| Einfluß von Säuren | | Einfluß von Salzen | |
|--|------------|--|------------|
| c | α_D | c | α_D |
| HCl | | 10 Glutin + 10H ₂ O | |
| 10 Glutin + 10 H ₂ O | -190.2 | do | -203.4 |
| do + 10HCl von 4.52% | 179.4 | do | 171.6 |
| do do 5.42 | 179.6 | do do 40 | 163.6 |
| do do 6.33 | 171.8 | do do 60 | 165.8 |
| do do 7.23 | 171.6 | do do 80 | 143.4 |
| do do 8.13 | 168.8 | Einfluß von NH ₄ NO ₃ reversibel! | |
| do do 9.04 | 165.8 | 10 Glutin + 10H ₂ O | |
| H SO ₄ | | do | -181.6 |
| 10 Glutin + 10H ₂ O | -207.8 | do + 10KNO ₃ (20%) | 165.2 |
| do + 10H ₂ SO ₄ von | | do + 10NaNO ₃ (16.83) | 163.4 |
| 5.25% | 202.8 | do + 10NH ₄ NO ₃ (15.84) | 165.2 |
| do do 6.56 | 199.6 | 10 Glutin + 10H ₂ O | |
| do do 7.87 | 197.4 | do | -193.6 |
| do do 9.19 | 195.0 | do + 10KCl (12.25%) | 182.4 |
| do do 10.50 | 193.0 | do + 10KBr (20) | 168.6 |
| do do 11.82 | 190.6 | do + KJ (27.93) | 159.8 |
| do do 13.13 | 190.6 | 10 Glutin + 10H ₂ O | |
| Einfluß der Säuren nicht reversibel! | | do | -195.8 |
| Einfluß von Alkali | | do + 10NaCl (19.5%) | 175.2 |
| c | α_D | do + 10KCl (24.83) | 174.0 |
| 10 Glutin + 10H ₂ O | -196.0' | do + 10NH ₄ Cl (17.79) | 173.0 |
| do + 10KOH von 7% | 162.4 | 10 Glutin + 10H ₂ O | |
| do do 14 | 134.0 | do | -177.6 |
| do + 10NaOH von 5% | 166.0 | do + 10K ₂ SO ₄ (10%) | 176.6 |
| do do 10% | 150.4 | do + 10Na ₂ SO ₄ (8.16) | 178.2 |
| Einfluß der Basen nicht reversibel! | | do do (16.32) | 176.0 |
| Einfluß von Alkoholen | | do + 10(NH ₄) ₂ SO ₄ (7.58) | 177.8 |
| c | α_D | do do (15.17) | 177.4 |
| 10 Glutin + 10H ₂ O | -197.2 | Dagegen erniedrigen deutlich ZnSO ₄ und MgSO ₄ | |
| do + 4 Äthylalkohol + 6 H ₂ O | 179.4 | | |
| do + 6 " + 4 " | 166.2 | | |
| do + 2 " + 2 " | 152.8 | | |
| 10 Glutin + 4 Methylalkohol + 6 H ₂ O | 183.2 | | |
| do + 6 do + 4 " | 169.4 | | |
| do + 8 do + 2 " | 150.4 | | |

Die angewandten Alkoholkonzentrationen gaben keine makroskop. Fällung.
Die in allen Versuchen verwandte Glutinlösung hatte einen Gehalt von ca. 5 %.

führen ist, muß eine neue umfassendere Versuchsreihe herangezogen werden. Sicherergestellt erscheint die zunächst sehr steile Abnahme des Drehungsmaximums zwischen 5 und 30°, sowie das allmähliche Verschwinden des Temperatureinflusses bei Temperaturen von 50 bis 75°.

Weitere systematische Untersuchungen über den Temperatureinfluß auf andere Kolloide scheinen gänzlich zu fehlen. Über den Einfluß längeren Erhitzens siehe S. 269 ff. sowie S. 289 ff.

6. Einfluß von Zusätzen

Bezüglich des Einflusses von Zusätzen liegen zunächst einige Versuche von F. Fiamm (l. c.) an β -Gelatinelosungen vor. Er fand bei Zusatz von Alkalichloriden und -nitraten, feiner speziell bei Zusatz von KJ eine Abnahme der Rotation, nicht jedoch (bei den angewandten Konzentrationen) bei Sulfaten mit Ausnahme von $MgSO_4$ und $ZnSO_4$. Desgleichen vermindern Säuren die Drehung, und zwar um so mehr, je größer ihre Konzentration und je höher die Temperatur ist. Die Stärke dieser Säurewirkung nimmt ab in der Reihenfolge HCl , H_2SO_4 , $C_2H_3O_2$, H_3PO_4 . Durch Neutralisation der Säure stellt sich der ursprüngliche Drehungswert nicht wieder ein. Ebenfalls vermindern Alkalien die Drehung, gleichfalls in irreversibler Weise. Von Nichtelektrolyten vermindern ebenfalls kleine Zusätze von Äthyl- und Methylalkohol die Drehung. Tab. 34 gibt eine Auswahl dieser Versuche.

Der Einfluß von Zusätzen auf die optische Aktivität der Stärkesole wurde von E. Fouaid (l. c.) untersucht. Verdünnte Säuren haben analog wie bei der β -Gelatine nur geringe Einflüsse, dies gilt für anorganische wie für organische Säuren. Dagegen setzen Basen schon in außerordentlich kleinen Konzentrationen sehr kräftig die Drehung herab. Und zwar ist in ausgesprochenster Weise nur das Hydroxylion, nicht das Radikal für diese Herabsetzung der Drehung verantwortlich, da Basen mit gleichem OH^- -Gehalt eine gleichgroße Erniedrigung hervorbringen. Dies zeigt folgende Tabelle.

Tab 35

Einfluß von Basen gleichen OH'-Gehalts auf die optische Drehung eines 264prozentigen Starkesols nach E Fouaid

| Base | α bei 18° | |
|----------------|--|---|
| | $C_{OH} = 0.015$ $\frac{\text{Mol}}{\text{Liter}}$ | $C_{OH} = 0.0195$ $\frac{\text{Mol}}{\text{Liter}}$ |
| KOH | 24° 42 | 24° 26 |
| LiOH | 24° 40' | 24° 24 |
| Ba(OH) | 24° 40 | 24° 28 |
| Piperidin | 24° 44' | 24° 26 |
| Diäthylamin | 24° 39 | 24° 22 |
| Dimethylamin | 24° 42 | 24° 24 |
| Monomethylamin | 24° 40 | 24° 28 |

Die Drehung des neutralen Sols betrug 25°20

Interessant ist der Einfluß der Alkalikonzentration auf die Drehung (E Fouaid, l c S 117), wie folgende Tab 36 und Fig 74 zeigen

Tab 36

Einfluß der Konzentration der Kalilauge auf die optische Drehung eines Starkhydrosols (nach E Fouaid)

| Konz in Millimol Liter | $[\alpha]_D$ | |
|---------------------------|--------------|-----------|
| | beobachtet | berechnet |
| 0 | — 191.5° | — |
| 104 | 174.1 | 173.4 |
| 272 | 163.8 | 166.1 |
| 552 | 159.0 | 160.8 |
| 1392 | 151.5 | 154.3 |
| 2792 | 148.1 | 149.5 |
| 6540 | 145.6 | 143.9 |

Es zeigt sich, daß schon außerordentlich kleine Alkalimengen einen steilen Abfall hervorrufen, und daß bei hohen Konzentrationen der Drehungswert sich einem konstanten minimalen Werte nähert. Die große Regelmäßigkeit der Kurve ladet zum Versuch einer Berechnung ein. In der Tat ergibt sich die Gültigkeit einer Funktion von der Form

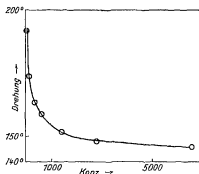
$$[\alpha]_D \cdot c^m = k,$$

wobei $m = 0.045$ und $k = 213.7$ ist. Die Angemessenheit

dieser Formel erweist die gute Übereinstimmung zwischen beobachteten und berechneten Werten¹⁾

Was den Einfluß der Salze anbelangt, so rufen alle untersuchten Sulfate (Kalium-, Natrium-, Silber-, Magnesium-, Mangan-, Nickel-, Zink-, Ferr- und Ferrosulfat) keine merkbliche Änderung hervor. Dies Verhalten ist völlig analog dem der β -Gelatine nach F. Fiamm (mit Ausnahme von $MgSO_4$ und $ZnSO_4$). Umgekehrt setzen Chloride (Kalzium-, Natrium-, Kalium-, Mangan-, Eisenchlorid), Nitrate (Kalium-, Barium-, Kalziumnitrat), Karbonate (Na_2K), dreibasisches Natriumphosphat, Natriumazetat usw. die Drehung

Fig. 74



Einfluß der KOH-Konzentration auf die Drehung eines Stärkesols
(nach E. Fouard)

herab, wenn auch meist nicht sehr viel. Dieser Befund steht ebenfalls in Übereinstimmung mit dem Verhalten der β -Gelatine. Von organischen Stoffen setzen organische Säuren (Ameisen-, Essig-, Propion-, Valerian-, Oxalsäure usw.), desgleichen Formaldehyd und Glyzeim in kleinen Konzentrationen die Drehung herab, im Mittel um ca. 10%, wahr-

¹⁾ Die Formel gilt nicht mehr für wesentlich kleinere Konzentrationen als ca. 100 Millimol pro Liter, da z. B. bei der Konzentration 0 die Drehung unendlich groß werden würde. Das Vorhandensein eines endlichen Drehungsmaximums in neutraler Lösung verlangt für die strenge Formulierung auch für die kleinsten Konzentrationen eine Formel mit 3 Konstanten, von denen eine der Maximaldrehung bei der Alkali-Konzentration entspricht. Vergl. die analogen Verhältnisse bei der Adsorption z. B. bei G. C. Schmidt, Zeitschr. f. physik. Chem. 77, 641 (1911).

rend kleine Zusätze von Alkohol, Azeton, Ather, Essigäther usw. ohne Wirkung sind. Ebenfalls herabsetzend wirken Harnstoff, Azetamid, Phenol und insbesondere die Polyphenole wie Resorzin, Hydrochinon, Brenzkatechin, Pyrogallol, ferner Amine usw. Genauere Zahlenangaben fehlen bisher.

§ 17 Verhalten der optischen Drehung bei kolloiden Zustandsänderungen, Übergangserscheinungen.

1 Änderung der optischen Aktivität solvatisierter Emulsionen bei Zustandsänderungen Einfluß des Dispersitätsgrades

Schon aus den vorangehenden Abschnitten geht hervor, daß manche Variationen der optischen Drehung ein optischer Ausdruck sind für Zustandsänderungen

der betreffenden Systeme. Obgleich nun eine eingehendere Erörterung über die Summe von Vorgängen, welche man kolloide Zustandsänderungen nennt, hier nicht erfolgen kann, so sei doch zum bessern Verständnis des Zusammenhanges der beschriebenen Drehungsvariationen in Kurze auf die hier in Betracht kommenden Beziehungen verwiesen.

Sehr deutliche Zusammenhänge zwischen Zustandsänderungen und Variationen der optischen Drehung ergeben sich aus der Multirotation der Gelatine. Bekanntlich (siehe z. B. Grundr. 3. Aufl. S. 191) entspricht die mehrfach erörterte spontane Zunahme der inneren Reibung verdünnter oder aber stark erhitzter β -Gelatinelösungen den Gelatinierungsvorgängen konzentrierterer Gelatinsole. H. Trunkel (1 c) hebt nun schon den Zusammenhang zwischen Gelatinierung, Viskosität und optischer Drehung hervor, und in der Tat kann die Drehungsänderung als der optische Ausdruck jener Gruppe von Veränderungen in der allgemeinen Struktur emulsoider Systeme aufgefaßt werden, die wir zusammenfassend als Gelatinierung bezeichnen. Ein wichtiger Faktor dieser Vorgänge ist unzweifelhaft eine Verringerung des Dispersitätsgrades. Man kann also schließen, daß in Gelatinsoles eine Verringerung des Dispersitätsgrades eine Erhöhung der optischen Drehung zur Folge hat. Dieser Schluß wurde schon von H. Trunkel gezogen. Bezüglich

der Gültigkeit desselben für andere Sole vergleiche indessen das folgende — Auch der Einfluß von Zusätzen (nach F. Fiamm, vgl. Tab. 3f) geht wenigstens teilweise parallel mit den Wirkungen auf die Viskosität von Gelatine-Lösungen. Zum Beispiel sei auf die stark erniedrigende Wirkung des KJ, sowohl auf die optische Aktivität als auch auf die innere Reibung¹⁾ verwiesen.

In ausgesprochenster Weise finden wir weitere Verknüpfungen zwischen Drehungsvariationen und Zustandsänderungen bei den Starkehydrosolen nach E. Fouard. Wie schon gelegentlich bei Besprechung der Triebungsphänomene erwähnt, gelatinieren auch Starkehydrosole spontan, d. h. sie vergrößern in hohen Konzentrationen ihre Viskosität, bis sie den Zustand einer Gallerte erreichen, bei sehr kleinen Konzentrationen lassen sie einen gallert- bis flocken- und staubförmigen Niederschlag ausfallen. Während nun aus den Untersuchungen E. Fouards nicht viel über die Variationen der Drehung während dieses zeitlichen Vorganges selbst hervorgeht, zeigen sie einen ganz ausgesprochenen Zusammenhang zwischen der Wirkung von Zusätzen einerseits auf die Schnelligkeit und den Umfang der Gelatinierung, andererseits auf die optische Drehung. E. Fouard findet ganz allgemein, daß alle Stoffe, welche die Gelatinierung fördern, die optische Drehung praktisch unverändert lassen, während umgekehrt alle Stoffe, welche diese Zustandsänderung hemmen oder gar in ihr Gegenteil umwandeln, d. h. lösend wirken, die optische Drehung herabsetzen. In der Tat gilt dieser Zusammenhang für Säuren, Basen, Salze und organische Zusätze anscheinend ausnahmslos.

Diese Versuche an Stärkesolen stehen insofern in Übereinstimmung mit den an β -Gelatinesolen gewonnenen, als α B. ausgesprochen lösend oder gelatinierungshemmend wirkende Salze wie etwa Nitrate in beiden Fällen die optische Drehung herabsetzen. Die lösende Wirkung ist aber in mancher Hinsicht als ein rückläufiger Vorgang einer Gelatinierung zu betrachten, und insofern stimmt auch der Sinn der Drehungsänderung

¹⁾ Bekanntlich „lost“ sich ein Stück Gelatine in konzentrierter KI-Lösung schon bei Zimmertemperatur bis zu einer leichtbeweglichen, in der Kälte nicht mehr erstarrenden Flüssigkeit auf.

mit dem überein, was man auf Grund der Beziehung zwischen Gelatinierung ohne Zusatz und Multirotation erwarten kann. Weiterhin verhalten sich β -Gelatine- und Starkesole gleich in bezug auf die Wirkung von Sulfaten, die in beiden Fällen keinen merklichen Einfluß auf die Drehung haben (ausgenommen $MgSO_4$ und $ZnSO_4$ bei β -Gelatine). Schwieriger ist der Einfluß von Säuren und Basen auf die optische Drehung von Gelatine- und Starkesolen mit den Zustandsänderungen dieser Systeme in Zusammenhang zu bringen. In bezug auf die optische Drehung verhalten sich beide Systeme sehr ähnlich: in beiden Fällen setzt Alkali die Drehung stark herunter, während die Wirkung der Säure auf β -Gelatine nur schwach (vgl. Tab. 34), auf Starkesole nach E. Fouard überhaupt nicht feststellbar ist (es fehlen bei E. Fouard nähere Zahlenangaben). Auf der anderen Seite ist jedoch der Einfluß von Säure und Alkali auf die Gelatinierung resp. innere Reibung der Gelatine in komplizierter Weise abhängig von der Konzentration des H^+ - und OH^- -Ions (siehe Grundr. 3. Aufl. S. 204 ff.), während quantitative Viskositätsmessungen über den Einfluß dieser (und anderer) Stoffe auf die Viskosität von Starkesolen bisher überhaupt noch nicht vorliegen*).

Der Einfluß von Säuren und Basen auf den Zustand kolloider Systeme von der Art der Gelatine und Stärke ist nun zweifellos ein zum Teil chemischer, insofern als z. B. infolge hydrolytischer Spaltung primär die chemische Beschaffenheit der dispersen Phase und dann erst sekundär die dispersoidchemischen Eigenschaften des Systems geändert werden¹⁾. Verwandt mit diesen komplexen chemisch-physika-

*) Zus. b. d. Korr. Auch in einer soeben erschienenen Arbeit von M. Samiec (Koll. Beitr. 5, 193, 1913) wird der Schluß gezogen, daß der bei „künstlichem“ Altern durch Erhitzen bewirkte Drehungsanstieg von Starkesolen für eine Vergrößerung der Teilchen spricht. Vgl. auch die früheren Arbeiten dieses Autors: ibidem 3, 123, 1911, 4, 132, 1912.

¹⁾ Es sei hier weiterhin auf die höchst interessanten Variationen der optischen Drehung der Zellulose unter dem Einfluß z. B. von H_2SO_4 wechselnder Konzentration verwiesen (König und Schubert, Österl. Monatsh. f. Chem. 6, 709, 1885; vgl. C. G. Schwalbe, Chem. d. Zellulose, Berlin 1911, S. 263 ff.). Hier wechselt u. a. die Drehung bei steigender H_2SO_4 -Konzentration ihr Vorzeichen, insofern als aus

lischen Zustandsänderungen ist jedenfalls auch die Bildung von β -Gelatine und gewisser Formen sog. „löslicher“ Starke durch andauerndes Erhitzen (siehe Grundr. 3 Aufl S 197)¹⁾ Es handelt sich in letzteren Fällen stets, chemisch gesprochen um eine „Molekulverkleinerung“, dispersoidchemisch ausgedrückt zunächst um eine Dispersitätserhöhung, die natürlich von weiteren Veränderungen, speziell von Wasserabgabe oder -aufnahme begleitet sein kann. Wesentlich ist dabei für Starkesole die weitgehende Reversibilität dieser Thermolyse, wie sie speziell von E. Fouard (l. c.) festgestellt worden ist — In diesen Fällen wurde also ebenfalls einer Erhöhung des Dispersitätsgrades eine Abnahme der optischen Drehung entsprechen.

In neuerer Zeit sind nun speziell für die Eiweißsole von Wo. Pauli und seinen Schülern²⁾ einige großer angelegte Untersuchungsreihen begonnen worden, welche die Variationen der optischen Drehung verknüpfen, insbesondere mit den Änderungen der elektrischen Ladung des Eiweiß, wie eine solche durch den Zusatz und die Bindung von Elektrolyten entsteht resp. verändert wird. Wie bekannt und mehrfach im vorliegenden Buche erwähnt (siehe u. a. a. Grundr. 3 Aufl S 214), ist nach den Versuchen von Wo. Pauli gerade dieser Faktor von großem Einfluß auf die kolloiden Zustandsänderungen des Eiweiß, wie sich u. a. aus dem engen Zusammenhang der Größe dieser Ladung resp. des Anteils an ionisiertem Eiweiß mit Viskosität, Alkoholfällbarkeit usw. ergibt. In der Tat zeigten sich auch weitgehende Parallelen zwischen der Ionisationsgröße und der optischen Drehung; ganz allgemein erwies sich, daß das

einem negativ drehenden „Ester“ bei höheren Konzentrationen ein stark positiv drehender wird. Auch dies Verhalten findet ein Analogon in den negativen und positiven Variationen der Viskosität z. B. der Gelatine bei Säurezusatz (siehe Grundriß, 3 Aufl S 209)³⁾

¹⁾ Der Abschnitt auf S 197 gehört hinter die Tabelle 20 auf S 199 (Umbruchfehler!)

²⁾ Wo. Pauli, Koll.-Ztschr. 7, 241 (1910)

³⁾ Zusatz b. d. Korr. Eine noch interessantere Parallele hierzu bietet die Doppelbrechung der Nitrozellulose, die nach den Untersuchungen von H. Ambronn (Koll.-Zeitschr. 13 Heft 5, 1913) bei stetiger Zunahme ihres N-Gehaltes ebenfalls ihren Charakter (positiv \leftrightarrow negativ) wechselt. Siehe auch Kap. 6

ionisierte Eiweiß starker die Polarisationssebene dreht als das elektrisch neutrale, ebenso wie die Viskosität des Wassers starker durch ionisiertes als durch neutrales Eiweiß erhöht wird. Darauf, daß parallel mit der Ionisierung auch eine Zunahme der Solvatisierung der dispersen Phase erfolgt, ist schon mehrfach hingewiesen worden.

Der Einfluß von Zusätzen äußert sich nun darin, daß alle Zusätze, die z. B. die innere Reibung des ionisierten Eiweiß verringern, auch die optische Drehung herabsetzen und umgekehrt. Diese Tatsache entspricht der bekannten Regel, daß die Ionisation einer dispersen Phase meist zurückgedrängt wird durch die gleichzeitige Anwesenheit anderer Elektrolyte. Eine ausführliche Darstellung der Paulischen Versuchsergebnisse steht noch aus.

Für die Demonstration nun des ganz besonders interessanten und wichtigen Einflusses des Dispersitätsgrades auf die optische Drehung solvatisierter Emulsionen, der sich nach den bisherigen, aus qualitativen Daten gezogenen Schlüssen in einer Abnahme der Drehung bei steigender Zerteilung darstellt, ist nun von E. Fouard (I c) ein außerordentlich wichtiger Versuch ausgeführt worden. E. Fouard zerlegte durch eine Reihe verschieden dichter Kollodiummembranen eine Starkerlösung in eine Serie von Solen variierenden Dispersitätsgrades. Diese durch fraktionierte Filtration erhaltenen Sole zeigen nun folgende Drehungswerte:

| Fraktion | I | II | III | IV | V |
|---------------|---------|------|------|---------|---------|
| Spez. Drehung | 183 15° | 184° | 189° | 191 28° | 191 50° |

abnehmender Dispersitätsgrad →

Es zeigte sich also mit voller Deutlichkeit, daß „es die größten Aggregate sind, welche das größte Drehungsvermögen besitzen“. Nicht vergessen sei, daran zu erinnern, daß auch bei Suspensionen von Natriumchlorat nach den Ausführungen auf S. 263 auf eine Abnahme der Drehung mit steigendem Dispersitätsgrade teils experimentell, teils theoretisch geschlossen wurde.

Von großer Wichtigkeit ist nun eine Versuchsreihe an Eiweißsolen, welche anscheinend das gegenteilige Resultat, eine Zunahme der Drehung mit steigendem Dispersitäts-

grade, aufweist Von St Bondzynski und L Zoja¹⁾ ist die optische Drehung von Hühnereierweiß (Albumin)-solen gemessen worden, aus dem durch fraktionierte Koagulation mit Ammonsulfat einzelne Anteile aus dem nativen Sol getrennt worden waren Diese Autoren fanden folgende Drehungswerte

| | |
|---|--|
| Restfraktion 1, löslich in verdünntem $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, $c = 6.48\%$, $[\alpha]_D = -25.13^\circ$ | |
| " 2, " " halb-gesättigt " , $c = 8.59\%$, " $= -34.30^\circ$ | |
| " 3, " " conc " , $c = 3.75\%$, " $= -42.90^\circ$ | |

Da im allgemeinen die grobei dispersen (und weniger hydratisierten) Teile eines polydispersen Systems zuerst, d h bei kleineren Salzkonzentrationen ausfallen²⁾, so wurde dieser Versuch den Schluß nahelegen, daß die optische Drehung um so größer ist, je höher dispers das Eiweiß ist⁴⁾ Indessen erscheint bei näherer Betrachtung diese Schlußfolgerung keineswegs vollkommen bindend Zunächst ist zu beachten, daß Eiweißsole mit großer Wahrscheinlichkeit analog den Befunden von E Fouard an Starkesolen ebenfalls polydisperse Systeme sind, wobei sich indessen die Verschiedenheit der individuellen Teilchen nicht nur auf die Größe, sondern auch auf den Hydratationsgrad erstrecken wird Man kann sich sogar Teilchengröße und Hydratationsgrad funktionell miteinander verknüpft denken, insofern als ein kleineres Massenteilchen von Eiweiß starker hydratisiert sein wird als ein größeres oder ein Aggregat von Teilchen, wobei nicht zu vergessen ist, daß in derartigen Systemen in der Regel kein Gleichgewicht herrscht Auf der andern Seite ist zu berücksichtigen, daß der Zusatz eines Neutralsalzes zu einem hydratisierten Emulsoid mindestens zweierlei resp dreierlei physikalische Wirkungen hat Zunächst werden die Teilchen dehydratisiert Hierdurch werden sie

¹⁾ St Bondzynski und L Zoja, Z f physiol Chem 19, 11 (1894)

²⁾ Dieser Schluß ist auf Grund des vorhandenen unvollkommenen Materials und allgemeiner Ergänzungen bereits von Wo Ostwald 1909 (Grundr 1 Aufl S 274, 456ff) gezogen, in quantitativer Weise neuerdings von S Oden (Koll-Zeitschu 10 119, 1912) an Schwefelsolen verifiziert worden

verkleinert, wie auf mehrfache Weise gezeigt werden kann¹⁾ Endlich aber wirkt das Neutralsalz gleichzeitig mit der Dehydratation, aber jedenfalls stärker in fortgeschrittenen Entwässerungsstadien aggregierend auf die disperse Phase, ein Vorgang, der schließlich zur makroskopischen Koagulation führt Innerhalb dieses Wechselspiels verschiedener Wirkungen kann man sich nun folgende Serie von Endresultaten bei der traktomierten Koagulation vorstellen Ausgeschieden werden bei den ersten Salzzusätzen jedenfalls zuerst die grobsten und insbesondere die am wenigsten hydratisierten Teilchen In Lösung bleiben die hoher disperse und speziell die stärker wasserhaltigen Anteile des Systems Ferner tritt in der Lösung eine allgemeine Erhöhung des Dispersitätsgrades infolge der Verkleinerung der Teilchen durch Wasserentziehung, gleichzeitig aber umgekehrt eine Verringerung des Dispersitätsgrades durch Aggregation ein Es handelt sich nun darum, welcher von diesen beiden antagonistischen Effekten die Dehydratation der einzelnen Teilchen und ihre Aggregation, überwiegt Auf Grund der Befunde an Starkesolen wurde sich der Schluß ergeben, daß in den konzentrierteren Ammonsulfatlösungen der zweite Effekt, die Aggregation, der vorherrschende ist, so daß man in den konzentrierteren Salzlösungen ein grober disperses Eiweiß anzunehmen hat als in den verdünnten Salzlösungen Es ist aber dabei zu beachten, daß diese Dispersitätsdifferenzen nicht primär in dem Eiweißsol vorhanden sind, sondern erst sekundär durch die gleichzeitig eintretenden antagonistischen Wirkungen des Neutralsalzes auf den Dispersitätsgrad hervorgerufen werden Es handelt sich also nicht um einen Widerspruch zu der erwähnten Koagulation-Dispersitätsgrad-Regel, da diese sich ja auf primäre Dispersitätsunterschiede bezieht Es ist aber möglich, daß die geschilderte Komplikation der Verhältnisse bei dehydratisierten Kolloiden infolge der Doppelwirkung des Koagulators einige scheinbare Ausnahmen von dieser Regel zu erklären vermag²⁾ — Ob die

¹⁾ Z. B. durch Vermehrung der Diffusionsgeschwindigkeit, Erhöhung resp. Ermöglichung der Kristallisierbarkeit, Farbänderung im Sinne einer Dispersitätssteigerung (Kongorot) usw.

²⁾ Siehe z. B. die von Emil Fischer und E. Abderhalden (Sitzungsber. d. preuss. Akad. d. Wissensch. Berlin 30, 1907, auch Ber. d. d. chem. Ges. 40, 3714 (1907) erwähnten Fälle.

hier gemachte Annahme, nach der in konzentrierten Ammoniumsulfatlösungen größere Eiweißaggregate im Solzustande enthalten sind als in verdünnteren Salzlösungen, richtig ist, konnte z. B. durch ultramikroskopische Untersuchungen oder durch Triebungsmessungen festgestellt werden. Im positiven Falle würde sich also das Verhalten der Eiweißlösungen der Regel unterordnen, gemäß der in kolloiden Systemen die optische Drehung vielfach zunimmt mit abnehmendem Dispersitätsgrade.

Indessen muß auf der andern Seite betont werden, daß kein Grund ausfindig zu machen ist, warum mit steigendem Dispersitätsgrade die Drehung bei allen Stoffen abnehmen muß. Im Sinne der Kontinuitätsvorstellungen, welche dem vorliegenden Buche zugrunde liegen, hängt die Frage nach dem Einfluß des Dispersitätsgrades auf die optische Drehung offenbar in erster Linie davon ab, ob ein gegebener Stoff in molekulardisperser Zerteilung stärker oder schwächer dreht als in nichtdisperssem Zustande. Nun gibt es aber bekanntlich sowohl Stoffe, die nur in ungelostem z. B. kristallisiertem Zustande drehen, nicht jedoch molekulardispers (Natriumchlorid), als auch solche, die umgekehrt nur als Molekulardispersoide, nicht jedoch im grob oder gar nicht disperssem Zustande drehen. Dies ist der häufigere Fall, die Zuckerarten gehören z. B. hierher. Die Lehre von der Kontinuität der Eigenschaften kolloid- und molekulardisperser Phasen würde es nun erfordern, daß in einer Serie von „Zuckersolen“ mit steigendem Dispersitätsgrad auch die optische Drehung immer stärker wird, statt wie bei Gelatine und Stärke abzunehmen. (Wegen Hinweisen auf die Richtigkeit dieser Anschauung vgl. Abschnitt 3.) Auch der Sinn der Drehung konnte sich sogar mit variierendem Dispersitätsgrad ändern, wie das entgegengesetzte Drehungsvermögen z. B. des Rubidiumtartrats¹⁾ als Kristall und in molekulardisperser Lösung zeigt. (Es waren dies Fälle, bei denen die Auffindung geeigneter kolloider Darstellungsmethoden von besonderem Interesse wäre.) Auf Grund dieser Erörterungen kann also die von St. Bondzynski und L. Zoja beobachtete Zunahme des Dispersitätsgrades sehr wohl auf diesem Faktor und

¹⁾ Siehe z. B. H. Landolt, l. c. S. 15

nicht auf der antagonistischen Wirkung der Hydratation beruhen, dann nämlich, wenn die optische Drehung grob-disperser Eiweißteilchen, insbesondere also der Eiweißkristalle größer ist als die Drehung der Eiweißsole. Übrigens liegen Angaben vor, nach welchen bei der fraktionierten Ausfällung mit Ammonsulfat 3—4 Arten von Albuminkristallen erhalten werden können¹⁾. Auch dieser Umstand könnte natürlich obige Versuche erklären. Allerdings scheinen bisher Bestimmungen über Auftreten und Größe der Zirkularpolarisation in Eiweißkristallen überhaupt noch nicht unternommen worden zu sein²⁾.

2 Verhalten des Tannins

Bei der vom Verfasser immer wieder hervor-gehobenen großen Bedeutung der Übergangserscheinungen zwischen den einzelnen Klassen disperser Systeme für ihre allgemeine Erkenntnis erscheint auch die Untersuchung derartigen Systeme in bezug auf ihre optische Aktivität von be-

Tab 37

Einfluß der Konzentration auf das optische Drehungsvermögen von Tannin (Scheuing) in Wasser
(nach Wo Ostwald und E Navassart)

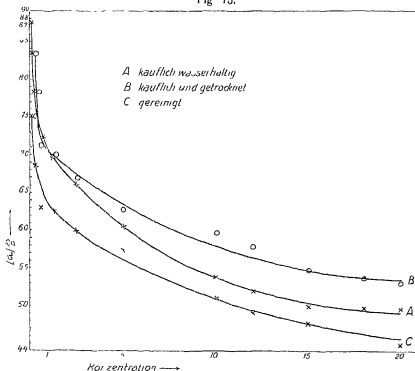
| B Käuflich, wasserhaltig | | B Käuflich, getrocknet bei 100° über H ₂ SO ₄ | | C Gereinigt nach E Fischer | |
|-----------------------------|--------------------|---|-------------------|-------------------------------|-------------------|
| Konz | $[\alpha]_D^{25}$ | Konz | $[\alpha]_D^{25}$ | Konz | $[\alpha]_D^{25}$ |
| 0.08% | 87.50 ⁰ | 0.08 | 83.33 | 0.08 | 75.00 |
| 0.313 | 75.20 | 0.313 | 78.52 | 0.313 | 68.73 |
| 0.625 | 72.65 | 0.625 | 71.06 | 0.625 | 63.08 |
| 1.25 | 69.32 | 1.25 | 69.72 | 1.25 | 62.32 |
| 2.5 | 66.01 | 2.5 | 67.00 | 2.5 | 59.46 |
| 5.0 | 60.55 | 5.0 | 62.81 | 5.0 | 56.92 |
| 10.0 | 53.71 | 10.0 | 59.67 | 10.0 | 51.01 |
| 12.0 | 51.68 | 12.0 | 57.85 | 12.0 | 49.04 |
| 15.0 | 49.91 | 15.0 | 54.77 | 15.0 | 47.75 |
| 18.0 | 49.54 | 18.0 | 53.95 | 20.0 | 44.72 |
| 20.0 | 49.35 | 20.0 | 52.82 | | |

¹⁾ Siehe z. B. P. Rona in Handb. d. Biochem. 1, 252 (190).

²⁾ In der ihm zur Verfügung stehenden Literatur (siehe ihre Zusammenfassung bei F. N. Schulz, Die Kristallisation von Eiweißstoffen, Jena 1901) hat der Verfasser über optische Drehung in Eiweißkristallen nichts finden können.

sonderem Interesse Zu Stoffen, die ohne besondere Kunstgriffe sich z B in Wasser zu Übergangssystemen zwischen kolloiden und molekularen Dispersoiden lösen, gehört bekanntlich das rechtsdrehende Tannin, das von dem bezeichneten Gesichtspunkte auf Veranlassung und unter Leitung des Verfassers von E Navassart¹⁾ untersucht wurde Von den er-

Fig 75.



Optische Drehung von Tannin (Schering) in Wasser

haltenen Resultaten seien folgende als besonders interessant in Kurze wiedergegeben

Die spezifische Drehung zunächst des wäßrigen Tannins ist in sehr bemerkenswerter Weise abhängig von der Konzentration des Tannins, und zwar nimmt, wie Tabelle 37 und Fig 75 zeigen, die spezifische Drehung sehr erheblich ab mit steigender Konzentration, während der absolute Drehungs-

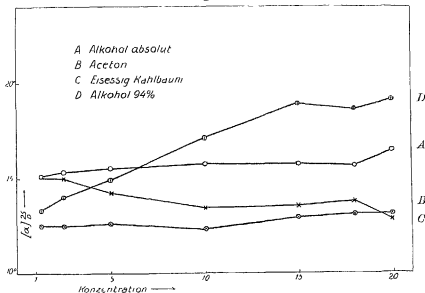
¹⁾ Navassart, Koll Zetschr 12, 97 (1913), Koll Beih 5, 290 (1914)

Tab 38
Optische Drehung von Tannin (Schering) in organischen Lösungsmitteln nach Wo Ostwald und E Navassart

| Konz | Alkohol, ca 94% Dichte bei 25° 0 8083 | Alkohol absol d ₂₅ = 0 7879 | Azeton d ₂₅ = 0 7921 | Eisessig, käufl d ₂₅ = 1 0497 | Eisessig (Kahlbaum, frei von Homologen) |
|------|---|--|------------------------------------|--|--|
| | $[\alpha]_D^{25}$ | $[\alpha]_D^{20}$ | $[\alpha]_D^{20}$ | $[\alpha]_D^{15}$ | $[\alpha]_D^{25}$ |
| 1 25 | 13 31° | 15 18 | 15 12 | 14 44 | 12 53 |
| 2 5 | 14 03 | 15 41 | 15 07 | 12 51 | 12 51 |
| 5 | 14 95 | 15 47 | 14 26 | 12 21 | 12 60 |
| 10 | 17 10 | 15 81 | 13 38 | 10 83 | 12 34 |
| 15 | 18 86 | 15 71 | 13 46 | 9 67 | 12 95 |
| 18 | 18 56 (?) | 15 64 | 13 77 | 9 71 | 13 06 |
| 20 | 19 05 | 16 37 | 12 88 | 9 59 | 13 15 |

winkel natürlich zunimmt. Es ist insbesondere die Größe dieser Abnahme, für die der semikolloide Charakter des wässrigen Tannins heranzuziehen ist, und der einstweilen keine Parallele bei molekulardispersen Systemen zur Seite gestellt werden kann. Tannin verhält sich also ähnlich wie Fibrinogen, umgekehrt

Fig 76



Optische Drehung von Tannin (Schering) in organischen Lösungsmitteln

abei wie β -Gelatine Sehr bemerkenswert erscheint nun das Verhalten des Tannins in organischen Lösungsmitteln, wie dies durch Tab 38 und Fig 76 dargestellt wird In diesen Solventien zeigt Tannin zunächst ein wesentlich geringeres Drehungsvermögen, gleichzeitig aber verschwindet der Konzentrationseinfluß weitgehend die Drehung ist bei den reinen Lösungsmitteln praktisch konstant resp unabhängig von der Konzentration

Nun ist bekanntlich Tannin in organischen Lösungsmitteln molekular resp jedenfalls hoher Dispers gelöst als in Wasser, wie aus Molekulargewichtsbestimmungen usw hervorgeht¹⁾ Vergleicht man die Drehungsweite mit solchen „Molekulargewichten“, so erhält man die folgenden Zahlen²⁾

| Dispersionsmittel | Spezif Drehung | Molekulargewicht |
|-------------------|--------------------------|---|
| Wasser | 49 35—87 50 ⁿ | ? sehr groß (z B je nach Reinigung 714—2383, B Held) |
| Alkohol | 13 31—19 05 | nicht bestimmt |
| Azeton | 12 88—15 12 | 774—852 |
| Eisessig (käufli) | 9 59—14 44 | 441—705 |

Es ergibt sich also die interessante Parallele, so weit die bisherigen Bestimmungen reichen, daß das spezifische Drehungsvermögen des Tannins um so größer gefunden wird, je höher sein Molekulargewicht ist Dieses Resultat stimmt offenbar ausgezeichnet zu dem obigen Befund, gemäß dem z B in Starkesolen das optische Drehungsvermögen zunimmt mit abnehmendem Dispersitätsgrade

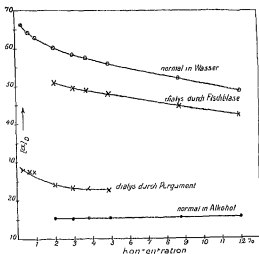
Der Einfluß der Temperatur auf das optische Drehungsvermögen des wässrigen Tannins ist minimal, zum mindesten bei Temperaturen über 10 Grad So ergibt sich für eine 10% Tanninlösung bei 10 Grad ein abgelesener Winkel von durchschnittlich 10° 50', bei 50° ein solcher von ca 11° 40'

¹⁾ Unter Verwendung von praktisch absolut wasserfreien Materialien, wie sie bisher noch nie verwandt worden sind, erhalten E Paterno u G Salimei (Koll-Zeitschr 18, 81, 1913) wieder Werte für das Molekulargewicht des Tannins, die für einen kolloiden Zustand auch z B in absoluter Essigsäure sprechen

²⁾ Siehe E Paternò, Zeitschr f physik Chem 4, 457 (1889), B Held, Beitr z physik-chem Prüfung von Drogen Diss Leipzig 1908

Bemerkenswert ist nun weiterhin das Verhalten der optischen Drehung bei der Dialyse des Tannins. Wie bereits Th. Graham, P. Walden usw. bekannt war, vermag ein nicht unbeträchtlicher Teil des Tannins durch Pergament, Fischblase usw. in wässriger Lösung hindurchzudialysieren. Es konnte gezeigt werden, daß bei häufigem Wasserwechsel und genügend langer Versuchsdauer praktisch alles Tannin durch die Dialysatormembran hindurchgetrieben werden kann (Über die hier auftretenden hydrolytischen Spaltungen und die Be-

Fig 77



Einfluß des Dispersitätsgrades auf die optische Drehung von Tannin nach Wo. Ostwald und E. Navassart

rücksichtigung dieser Fehlerquellen für die nachstehend wiedergegebenen Resultate siehe die Originalarbeit.) Die polarimetrische Untersuchung dieses dialysierenden Tannins ergab nun die folgenden zwei wichtigen Punkte. Das dialysierende Tannin dreht wesentlich schwächer als das noch nicht durch die Membran gewanderte, gleichzeitig nimmt auch die Konzentrationsvariabilität erheblich ab. Dies zeigen Fig. 77 und Tab. 39, zum Vergleich sind die entsprechenden Zahlen für das ursprüngliche Tannin und für Tannin in Alkohol eingetragen worden.

Es zeigt sich also, daß das wässrige Tannin, dessen Dispersitätsgrad durch die Dialyse (speziell bei Verwendung

Tab 39

Vergleich der optischen Drehung von normalem, dialysiertem und molekulardispersen Tannin (nach Versuchen von Wo Ostwald und E Navassart)

| Konzentration | Normales Tannin in Wasser | Dialysiert durch | | Tannin in Alkohol |
|---------------|---------------------------|-------------------------|------------------------|-------------------|
| | $[\alpha]_D$ | Fischblase $[\alpha]_D$ | Pergament $[\alpha]_D$ | $[\alpha]_D$ |
| 0 35 % | 66 30 | — | 28 54 | — |
| 0 70 | 64 00 | — | 27 80 | — |
| 0 89 | 63 15 | — | 27 45 | — |
| 1 98 | 60 50 | 51 00 | 24 08 | 15 30 |
| 2 97 | 58 90 | 49 85 | 23 45 | 15 40 |
| 3 74 | 57 75 | 49 15 | 23 20 | 15 45 |
| 4 90 | 56 00 | 48 10 | 22 83 | 15 50 |
| 8 70 | 51 80 | 44 49 | — | 15 70 |
| 11 87 | 49 00 | 42 94 | — | 15 80 |

Die Zahlen sind teilweise aus den entsprechenden Einzelkurven interpoliert worden, um einen genaueren Vergleich bei der gleichen Konzentration zu gestatten

von etwas Überdruck) unzweifelhaft erhöht worden ist, sich in seinem polarimetrischen Verhalten in jeder Beziehung dem Charakter des molekulardispersen Tannins in organischen Lösungsmitteln naht. Dies Verhalten erscheint als ein demonstrativer Hinweis auf die Wirksamkeit des Dispersitätsgrades bei der optischen Drehung des Tannins.

Es wurde nun versucht, umgekehrt das dialysierte hochdisperse Tannin wieder rückgängig zu kondensieren zu einem grobdispersen System von den optischen Eigenschaften der ursprünglichen Lösung. Es gelang dies merkwürdigerweise nicht (oder nur in geringem Maße) durch Zusatz von Neutralsalzen, vielleicht wegen der erörterten dehydratisierenden und damit dem Drehungsvermögen entgegenwirkenden Rolle solcher Zusätze. Wohl aber gelang es, der Drehung des hochdispersen dialysierten Tannin wieder einen erheblich höheren, dem früheren spezifischen Drehungswert sich nähernden Wert zu erteilen einfach dadurch, daß man die dialysierte Tanninlösung auf dem Wasserbade eindampfte. Löst man den getrockneten Rückstand wieder auf, so erhielt man eine Lösung mit

nur wenig geringere spezifische Drehungsvermögen als für die Ausgangslösung festgestellt worden war (Für die vorhandenen Differenzen sind in erster Linie die während der Dialyse und beim Eindampfen hydrolytisch abgespaltenen Mengen der inaktiven Gallussäure verantwortlich zu machen, näheres siehe die zit. Abhandlung) Folgende Zahlen mögen dieses wichtige Resultat belegen

Tab. 40

Änderung der optischen Drehung des hochdispersen Tannins durch Kondensation

| Konzentration | Unbehandeltes Tannin | Dialysierendes Tannin | Eingedampftes dialys. Tannin |
|---------------|----------------------|-----------------------|------------------------------|
| | $[\alpha]_D$ | $[\alpha]_D$ | $[\alpha]_D$ |
| 0.337% | 65.70 | 29.20 | 59.90 |
| 0.675 | 64.00 | 28.00 | 51.85 |
| 1.31 | 62.20 | 26.25 | 50.37 |
| 2.71 | 59.25 | 24.20 | 49.70 |

Es sei noch bemerkt, daß das hochdisperse dialysierte Tannin spontan eine, wenn auch geringfügige Zunahme der Drehung zeigt im Gegensatz zu dem bemerkenswert konstanten Drehungsvermögen des unbehandelten Tannins. Auch diese Erscheinung wird verständlich bei der sehr plausiblen Annahme einer spontanen Kondensation des hochdispersen Tannins, entsprechend den wohlbekannten Altererscheinungen bei andern Kolloiden. Bezüglich weiterer Hinweise auf diese Einflüsse von Kondensations- resp. Dispersitätsgrad auf die optische Drehung, wie sie sich z. B. beim Vergleich der Drehung von partiell koagulierten Tanninlösungen usw. ergeben, vergleiche die zit. Originalarbeit.

Es sei schließlich darauf hingewiesen, daß ähnliche Verhältnisse wie beim Tannin vermutlich auch bei der Stärke und speziell ihren hohen dispersen Abbauprodukten, den verschiedenen Dextrinen, bestehen werden. Bereits aus den älteren umfangreichen Untersuchungen von H. T. Brown und seinen Mitarbeitern¹⁾ lassen sich Beziehungen zwischen Disper-

¹⁾ H. T. Brown, Journ. Chem. Soc. 1889—1897, z. T. auch übersetzt in den entsprechenden Jahrgängen von Liebigs Annalen

sitätsgrad und optischer Drehung an diesen besonders interessanten Übergangssystemen erkennen, und eine erneute, von kolloidchemischen Gesichtspunkten aus unternommene Untersuchung der optischen Aktivität der Dextrine wäre von großem Interesse

3 *Übergangserscheinungen bei Molekulardispersoiden*

Die Ausführungen der vorhergehenden Abschnitte legen die Vermutung nahe, daß das Studium der optischen Drehung an Dispersoiden variierender Dispersitätsgrades vielleicht besonders geeignet sein wird, die Kontinuität der Eigenschaften grob-, kolloid- und molekular-disperser Systeme zu demonstrieren. Insbesondere die Mannigfaltigkeit der möglichen Übergänge (Abnahme, Zunahme und Zeichenwechsel der Polarisation bei steigendem Dispersitätsgrade) fordert lebhaft zu einer solchen Untersuchung auf. Schon jetzt lassen sich aus dem Verhalten der (innerhalb des molekularen Gebietes) grobdispersen Systeme, nämlich der konzentrierten Lösungen, interessante Schlüsse auf die Richtigkeit der Kontinuitätsvorstellungen ziehen. Es ist z. B. bekannt, daß das spezifische Drehungsvermögen in sehr konzentrierten Rohrzuckerlösungen deutlich abnimmt mit steigender Konzentration. Dies wird bekanntlich gedeutet durch die Annahme von Molekulaggregaten, und die Beobachtungen über das Auftreten des Tyndallkegels weisen mit Nachdruck auf die Richtigkeit dieser Vorstellung hin. Da nun Zuckerkristalle selbst gar nicht optisch aktiv sind, so kann diese Abnahme des Drehungsvermögens bei hohen Konzentrationen als eine Annäherung an das Verhalten grobdisperser Zuckersuspensionen aufgefaßt werden, in Analogie zu den oben besprochenen Landoltischen Versuchen mit Natriumchlorat-Suspensionen, bei denen die Abnahme der Drehung als Hinweis auf das Fehlen der optischen Aktivität umgekehrt im molekulardispersen Zustande erschien. Es wäre umgekehrt von großem Interesse, festzustellen, ob vielleicht gesättigte Lösungen von Natriumchlorat (oder Schmelzen) eine Andeutung von optischer Aktivität zeigen.

Neben dem Verhalten konzentrierter molekulardisperser Lösungen weisen insbesondere die Erscheinungen der Multirotation mit Nachdruck auf Übergangsphänomene

hin Die Multirotation oder zeitliche Veränderung der optischen Drehung wurde nämlich nicht etwa an kolloiden, sondern vielmehr an molekulardispersen Systemen entdeckt Es zeigte sich, z B wieder an vielen Zuckerarten, daß die Drehung unmittelbar nach dem Auflösen ganz wesentlich kleiner oder größer ist als der nach Stunden oder Tagen auftretende konstante Endwert¹⁾ Dies ist offenbar eine völlig analoge Erscheinung zu der, wie sie z B von H Trunkel bei Gelatine untersucht wurde Die Analogie erstreckt sich aber zum Teil sogar auf die Wirkung von Zusätzen Insbesondere wirkt, wie bei den Versuchen von F Framm an β -Gelatine, Alkali außerordentlich stark beschleunigend auf die Abnahme der Polarisation (bei Zucker), während Säuren, zwar ebenfalls meist beschleunigend, jedoch unverhältnismäßig weniger stark wirken Da der Einfluß von Neutralsalzen auf die Multirotation von Kolloiden noch nicht untersucht worden ist, lassen sich weitere Parallelen einstweilen nicht ziehen

Von großem Interesse ist nun von dispersoidchemischem Standpunkt eine Theorie dieser Erscheinung, die auf der Auffassung beruht, „daß in den frisch dargestellten multirotierenden Zuckerlösungen Molekulaggregate (Kristallmoleküle) von aktivem Bau enthalten sind, welche allmählich in einfachere Moleküle von niedriger Drehung zerfallen“ (H Landolt, I c S 234) Als Vertreter dieser Auffassung sind zu nennen H Landolt (mit gewisser Einschränkung, s w u) selbst, feiner Pribram, Hammer-Schmidt, Wyrouboff, Lothar Meyer²⁾ usw, ganz allgemein haben das Vorhandensein solcher Komplexe, namentlich in konzentrierten Lösungen, für das Verhalten der optischen Drehung herangezogen Forscher wie P Groth, Fock, L Bell usw³⁾ Freilich hebt H Landolt hervor, daß einstweilen keine Methoden zur Verfügung stehen, um die Existenz und die Veränderlichkeit dieser „Aggregate“ direkt feststellen zu können Es erscheint außerordentlich verlockend, die damals und auch heute noch nicht angewandten kolloidchemischen, speziell die optischen

¹⁾ Näheres siehe H Landolt, I c S 229

²⁾ Lothar Meyer, *Mod Theorien d Chem* 5 Aufl § 155, § 327

³⁾ Siehe H Landolt, I c S 205, 243 usw

Methoden hier heranzuziehen, um so mehr, wenn man an den Tyndallkegel in konzentrierten Zuckerlösungen denkt. Man sollte erwarten, daß z. B. auch die Stärke dieses Tyndallkegels größer ist bei frisch dargestellten Lösungen als bei gealterten, und daß eine Variation der Trübungsstärke parallel resp. gleichsinnig mit der Abnahme der optischen Drehung erfolgen würde. Hervorgehoben sei noch, daß die stets zur Hand liegende Annahme von konstitutionschemischen Umwandlungen als Ursache der Multirotation in vielen Fällen zu der ebenso bequemen wie begrifflich nichtssagenden Auffassung führt, daß während der Abnahme der Drehung eine Umwandlung von „Isomeren quantitativ verschiedener Drehung“ ineinander stattfindet. Die willkürliche Erweiterung des Isomeriebegriffes ad hoc ist indessen offenbar ein formales Verfahren, mit dem ungefähr jede beliebige Naturerscheinung erklärt werden kann, d. h. ein Verfahren, das von vornherein auf jede begriffliche Analyse verzichtet und nur eine Neubenennung der Erscheinung darstellt.

Die optische Aktivität disperser Systeme stellt zweifellos eines derjenigen Erscheinungsgebiete dar, die vom Standpunkt der Auffassung von der Stetigkeit der Übergänge zwischen kolloid- und molekulardispersen Systemen ein ganz besonderes Interesse verdienen.

Anhang Akzidentelle Zirkularpolarisation in Kolloiden

Auf Grund theoretischer Erwägungen schlossen F. E. Neumann und A. Physiker, daß bei der mechanischen Drehung (Tordierung) eines festen, auch isotropen Körpers eine Drehung der Polarisationssebene für solche Strahlen eintreten muß, welche den Körper entlang der Torsionsachse durchlaufen. Dieser zunächst theoretische Schluß konnte experimentell von Evell¹⁾ an tordierten Glasstäben, ferner aber auch an Gelatinezylindern bestätigt werden. Nur Gelatinegalleiten gaben gute Resultate, nicht jedoch solche von Agar, Gummiarabikum, Sandarakharz usw. Die Tordierung wurde erreicht durch Drehung eines Gummischlauchs, in welchen

¹⁾ Evell, Physik Zeitschr. 1, 201 (1900), 74, 06 (1903), Amer. Journ. Scienc. 1899, August.

die betreffenden Kolloide hineingegossen worden waren. Die Beobachtungsrichtung war in der Längsrichtung des Schlauchlumens. Die Drehung der Polarisationssebene erfolgte nun tatsächlich stets entgegengesetzt zur Torsionsrichtung. Bei einer Torsion α B von -170° ergab der Nicol eine von $+10'$ bei einer Torsion von $+190^\circ$ eine solche von $-10'$ usw. Bei Kompression der Gallerte in der Längsrichtung wurde die Drehung vermehrt. Bei einem um -90° tordierten Zylinder α B entsprachen einer Kompression, ausgedrückt durch die Längenverminderungen $0-14-25$ mm, die Drehungswerte $14-35-74'$. Umgekehrt vermindert eine Dilatation der Gallerte die Zirkularpolarisation. Den Dilatationswerten $16-35-54$ mm entsprachen die Drehungswerte $6-5-1'$. Von kompliziertem und interessantem Einfluß ist die mechanische Vorgeschichte des Gallertzylinders auf seine Zirkularpolarisation. Längere vorherige Torsion erhöht die Drehung bei unmittelbar darauffolgender geringerer Torsion, ist jedoch fast ohne Einfluß bei größerer sekundärer Torsion.

Die Torsionszirkularpolarisation nimmt ab mit steigender Temperatur.

Man kann diese durch äußere Beeinflussungen an sonst nicht zirkularpolarisierenden Systemen hervorgebrachte Zirkularpolarisation als akzidentelle Zirkularpolarisation bezeichnen in Analogie zu der auf ähnliche Weise entstehenden sog. akzidentellen Doppelbrechung (siehe Kap. 7).

Sechstes Kapitel

Allgemeine Absorption in Kolloiden. Brechungs-, Beugungs- und Oberflächenfarben.

§ 18 Allgemeine Absorption. Gesetze von Lambert und Beer. Farbkraft

| |
|---|
| 1 Allgemeines Gesetz von Lambert und Beer. |
|---|

Bekanntlich erleidet das Licht bei seinem Durchgang durch jedes physische Medium — gleichgültig, ob dispers oder nicht — eine Schwächung, die als allgemeine Absorption¹⁾ bezeichnet wird, im Gegensatz zu der später zu besprechenden selektiven Absorption, deren Wirkung die Farbe des Systems ergibt. Bei den in größerem Umfang in dieser Hinsicht untersuchten dispersen Systemen, den molekular- und iondispersen Lösungen, wird der Umfang dieser Lichtschwächung beherrscht durch zwei Gesetze, die unter dem Namen Lamberts und Beers Gesetz bekannt sind.

Das Lambertsche Gesetz (1760) behandelt die Abhängigkeit der Lichtschwächung von der Schichtdicke des absorbierenden Mediums und gründet sich auf die Erfahrung, daß beim Eindringen des Lichtes in ein Medium jede folgende Schicht den gleichen Bruchteil des durch sie gehenden Lichtes verschluckt wie die vorhergehende. Wächst also die Schichtdicke in arithmetischer Progression, so nimmt die hindurchgelassene Lichtmenge ab in geometrischer Progression. Nennt man J die Intensität des hindurchgegangenen (übrig gelassenen) Lichtes,

¹⁾ Der ebenfalls häufig gebrauchte Ausdruck „Extinktion“ soll hier vermieden und für die Lichtschwächung in Metallen reserviert werden (siehe H. Kayser, *Spektroskopie* 3, 8, Leipzig 1905, sowie weiter unten S. 314).

J_0 diejenige des eintretenden Lichtes, d die Schichtdicke, so gilt also die Formel

$$J = J_0 e^{-kd},$$

worin e die Basis der natürlichen Logarithmen und k eine je nach dem Medium und der Beschaffenheit des Lichtes variierende Konstante ist. Für Messungszwecke sind dekadische Logarithmen vorzuziehen, und man definiert nach dem Vorgange von R. Bunsen und Roscoe den Absorptionskoeffizienten (Extinktionskoeffizienten, dekadischen Absorptionskoeffizienten usw.¹⁾) $k = A$ nach

$$J = J_0 10^{-Ad}$$

$$\text{resp. } \log \frac{J}{J_0} = -Ad, \quad A = \frac{1}{d} \log \frac{J_0}{J}$$

Wählt man nun die Schichtdicken derart, daß die beiden Intensitäten J_0 und J sich wie 10 : 1 verhalten, so wird

$$\log \frac{J_0}{J} = 1 \quad \text{und} \quad A = \frac{1}{d}$$

Der so definierte Absorptionskoeffizient ist also der reziproke Wert derjenigen Schichtdicken, welche ein Medium haben muß, um die Intensität des einfallenden Lichtes J_0 auf ein Zehntel zu schwächen.

Das von A. Beer im Jahre 1852 aufgestellte Gesetz²⁾ über die Abhängigkeit der Lichtabsorption bei Lösungen von ihrer Konzentration kann nun vom Standpunkt der Lehre von den dispersen Systemen als eine Erweiterung oder Konsequenz des Lambert'schen Satzes aufgefaßt werden. Sie beruht auf der Annahme, daß sich (bei Lösungen) ein Molekül optisch so verhält wie ein anderes physisches Medium, d. h. daß bei Betrachtung des Durchtrittes eines Lichtstrahls durch eine Reihe hintereinander liegender Moleküle jedes folgende Molekül ebenfalls den gleichen Bruchteil des Lichtes absorbiert, das von dem vorhergehenden Molekül

¹⁾ Weitere Einzelheiten über die Definition der verschiedenen bei der allgemeinen Absorption auftretenden Größen siehe die Lehrbücher der Physik, z. B. H. Kayser, Spektroskopie (Leipzig 1905) §, ferner auch W. Ostwald — R. Luther — K. Drucker, Hand- und Hilfsbuch, 3. Aufl., Leipzig 1910, S. 364 ff.

²⁾ A. Beer, Poggendorfs Ann. 86, 78 (1852).

ubrig gelassen wird. Statt der Schichtdicke tritt hier m a W die Zahl der Moleküle oder ihre Konzentration auf. Das Beersche Gesetz erscheint also als eine Übertragung von Lamberts Gesetz auf „Schichten“ von molekularen Dimensionen¹⁾. Es ergibt sich demnach für das Beersche Gesetz eine völlig analoge mathematische Form. Bei arithmetischer Progression der Konzentration nimmt die hindurchgelassene Lichtmenge ab in geometrischer Reihe, oder es ist (bei konstanter Schichtdicke)

$$J = J_0 e^{-k_1 c}$$

worin J , J_0 und e wieder die oben gegebene Bedeutung haben, c die Konzentration und k_1 wiederum eine von der Art des Lichtes und des absorbierenden Molekül abhängige Konstante ist.

Kombiniert man den Einfluß von Schichtdicke und Konzentration auf die Lichtschwächung, so erhält man

$$J = J_0 e^{-k d c}$$

Aus dem multiplikativen Verhältnis von Schichtdicke und Konzentration ergibt sich dann der besonders für praktische Zwecke wichtige Satz, daß bei Lösungen von gleichem Absorptionsvermögen Schichtdicken und Konzentrationen einander umgekehrt proportional sein müssen (Beersches Gesetz).

Für die Abhängigkeit der Absorptionskoeffizienten von der Konzentration folgt dann analog den voranstehenden Ausführungen die Beziehung

$$A = \frac{1}{c} \log \frac{J_0}{J}$$

Bei experimentellen Untersuchungen ist eine häufig gebrauchte Größe das sog. Absorptionsverhältnis, das durch Umformung der letzten Gleichung gebildet wird und die Gestalt hat

$$\frac{c}{\log \frac{J_0}{J}} = \frac{1}{A} = V = \text{konst}$$

¹⁾ Es ist dem Verfasser nicht bekannt, ob eine derartige Ableitung und Definition des Beerschen Gesetzes als Spezialfall des Lambertschen bisher gegeben worden ist.

Das Absorptionsverhältnis V ist also der reziproke Wert des Absorptionskoeffizienten und muß sich experimentell als konstant ergeben, falls das Beersche Gesetz zutrifft.

Eine besonders einfache und anschauliche Form nimmt das Beersche Gesetz an, wenn man ein und dieselbe gelöste Substanzmenge bei verschiedener Verdünnung und entsprechend variierender Schichtdicke auf ihre Lichtabsorption untersucht. Berücksichtigt man korrigierend die Variation der Lichtschwächung durch das Dispersionsmittel, so ergibt sich nämlich, daß der Betrag der Lichtabsorption konstant bleiben muß bei beliebiger Verdünnung des Systems. Man muß also z. B. in einem als „Helligkeitsmesser“ angewandten Kolorimeter stets die gleiche Lichtabsorption (und auch die gleiche Färbung, s. w. u.) erhalten, gleichgültig, wie stark man die gegebene Substanzmenge verdünnt¹⁾.

Hervorgehoben sei schließlich noch besonders, daß das Lambert-Beersche Gesetz streng gültig sein kann nur bei Verwendung von Lichtstrahlen einer Wellenlänge. Denn da verschiedene Wellenlängen je nach der spezifischen Absorption des Mediums (seiner „Farbe“ im allgemeinsten Sinne des Wortes) verschieden stark geschwächt werden, so wurde der Absorptionskoeffizient für gemischtes Licht sich zusammensetzen aus der Summe von unendlich vielen Einzelkoeffizienten, von denen jeder zwar dem Lambert-Beerschen Gesetz gehorchen konnte, von denen andererseits aber jeder einen individuellen Konstantenwert haben würde. Bei jeder neuen Schicht oder Konzentrationsvariation wurde also das eindringende Licht eine andere Zusammensetzung haben oder qualitativ geändert werden, infolgedessen aber auch die Lichtschwächung nicht mehr der Schichtdicke und Konzentration proportional sein, sondern je nach der schwächeren oder stärkeren selektiven Absorbierbarkeit des nunmehr auch qualitativ veränderten Lichtes negativ oder positiv variieren. Für genaue Messungen und insbesondere für die Messung der Absorption in farbigen Flüssigkeiten ist daher die Anwendung von möglichst mono-

¹⁾ Vergl. J. Piccard, Liebigs Ann. 381, 345 (1911).

chromatischem Lichte oder die Beschränkung der Messung auf ein oder einige schmale Absorptionsgebiete unbedingt erforderlich

2 Das Lambert-Beersche Gesetz bei nichtmetallischen Kolloiden. Allgemeines

Mit noch mehr Recht als für molekulardisperse Systeme läßt sich nun für Systeme geringeren Dispersitätsgrades, also für Kolloide und grobe Dispersionen die Erweiterung des Lambertschen Satzes auf disperse Systeme theoretisch durchführen. Denn offenbar entspricht ein kolloides oder grob disperses Teilchen viel eher obiger Begründung des Beerschen Gesetzes, gemäß welcher sich ein Molekül optisch analog wie eine makroskopisch meßbare Schicht verhält. Die Besonderheiten, welche disperse Teilchen in bezug auf die Lichtabsorption möglicherweise zeigen konnten, sind jedenfalls um so eher zu erwarten, je kleiner diese Teilchen sind, und am allerersten, falls es sich, wie bei molekularen Lösungen, um maximaldisperse Phasen handelt. Man konnte also aus diesem Grunde von vornherein erwarten, daß das Beersche Gesetz bei Kolloiden und grob dispersen Systemen ganz besonders gut stimmt¹⁾

Allerdings lassen sich nun bei näherer Betrachtung auch umgekehrt Faktoren anführen, die gerade auf eine vielfache Nichtigkeit des Beerschen Gesetzes bei Kolloiden von vornherein schließen lassen. Der obigen Ableitung des Beerschen Gesetzes liegt als fast selbstverständlich die weitere Annahme zugrunde, daß sich die Beschaffenheit der Teilchen bei Variation der Konzentration in keiner Weise ändert. Es dürfen also bei Verdünnung beispielsweise weder hydrolytische Spaltungen, Depolymerisation, Dissoziation, Variationen des Dispersitäts- und Solvationsgrades usw., noch aber auch rein optische Variationen, z. B. Änderungen der Farbe des Systems durch Verdünnung usw. auftreten. Nun ist aber schon mehrfach (siehe z. B. Grundriß, 2. Aufl., S. 39ff., 49ff. usw.) erörtert worden, daß eine derartige Konzentrationskonstanz disperser Phasen

¹⁾ Von den Besonderheiten, die in Metallsolen auftreten, wird hier abgesehen (vergl. den folgenden Abschnitt).

bei Kolloiden ebenso wenig oder vielleicht noch weniger die Regel ist als bei Molekular- und Iondispersoiden. Im Gegenteil ist die Konzentrationsvariabilität sowohl des Dispersitätsgrades als auch des Solvatationsgrades der dispersen Phase nicht nur eine häufige Erscheinung, sondern bei der großen Klasse der emulsoiden und komplexen Kolloide (Eiweißstoffe, Seifen, Hydroxyde usw.) anscheinend der normale Fall, wie aus den oben zitierten Stellen hervorgeht. Bei derartigen Kolloiden kann man also von vornherein nicht ein Zutreffen des Beerschen Gesetzes erwarten.

Von besonderem Interesse ist nun für die Absorption in nicht molekular dispersen Systemen die Konsequenz bezüglich des Einflusses des Dispersitätsgrades auf die Gültigkeit des Beerschen Gesetzes, die sich aus der Begründung dieses Gesetzes als einer Übertragung des Lambertschen Satzes auf disperse „Schichten“ ergibt. Bei gleicher Konzentration (Verhältnis von Volum oder Masse der dispersen Phase zu den entsprechenden Größen des Dispersionsmittels) mußte die (reine) Absorption eines (nicht metallischen) Dispersoids unabhängig sein von seinem Dispersitätsgrade. Denn für das Lambertsche Gesetz ist es offenbar gleichgültig, aus wie vielen Einzelteilen sich eine Schicht von bestimmtem Absorptionsvermögen zusammensetzt, falls das Gesamtvolum resp. die Summe der einzelnen Schichtdicken konstant bleibt. Auch eine Variation des Dispersitätsgrades während der Verdünnung konnte in diesem Sinne allein eine Veränderung des Absorptionsvermögens nicht hervorrufen. Freilich ist es praktisch unmöglich, die Teilchengröße eines Dispersoids zu variieren, ohne daß nicht auch noch andere Eigenschaften gleichzeitig verändert werden. Es sei an die l c. besprochenen Einflüsse des Dispersitätsgrades z B. auf die Dichte, die molekular disperse Löslichkeit, Dampfdruck usw., feiner auf die chemische Reaktionsfähigkeit usw. erinnert, sowie vorweggenommen, daß insbesondere auch die Art der Lichtabsorption, d. h. die Farbe, sich mit dem Dispersitätsgrad ändern kann. Aus diesen Gründen, zu denen auch noch die Schwierigkeit des experimentellen Ausschaltens von Brechungs- und Beugungsstreuung hinzukommt, hat bisher experimentell eine Unabhängigkeit des Lambert-Beerschen

Gesetzes vom Dispersitätsgrade nicht, resp nur in beschränktem Umfange festgestellt werden können (siehe weiter unten Abschn. 4ff)

3 Extinktion in Metallsolen Allgemeines

Man unterscheidet bekanntlich von der normalen oder allgemeinen Absorption, wie sie durchsichtige oder durchscheinende Körper zu zeigen pflegen, die besondere Form der Lichtschwächung, die sich speziell bei Metallen findet. Nach dem Vorgang von H. Kayser (1 c) soll für diese metallische Lichtabsorption der Ausdruck „Extinktion“ reserviert werden. Diese Art der Absorption ist charakterisiert dadurch, daß die Lichtschwächung schon in den ersten Schichten eine ganz außerordentlich starke ist, resp daß die zur vollkommenen Absorption (einer bestimmten Strahlengattung) nötige Schichtdicke sehr klein, insbesondere kleiner ist als die Wellenlänge des einfallenden Lichtes. Weiterhin unterscheidet sich die metallische Absorption oder Extinktion von der gewöhnlichen Absorption dadurch, daß für die erstere das Kirchhoffsche Gesetz über Gleichheit der Wellenlängen von absorbiertem und emittiertem Licht nicht gilt usw.¹⁾ Es ist in $a \cdot W$ die metallische Extinktion ein Vorgang, der wesentlich auf die Oberfläche der absorbierenden Teilchen beschränkt ist und der von der Größe dieser Oberfläche in erster Linie abhängt, wobei unter der Oberfläche eine meßbar dicke physische Schicht verstanden wird.

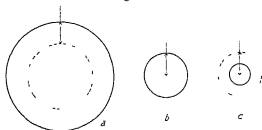
Aus dieser Überlegung ergibt sich der interessante Schluß, daß die Extinktion in einem Metalldispersoid unterhalb eines gewissen kritischen Dispersitätsgrades nicht mehr von der Schichtdicke des dispersen Systems und von der Konzentration der dispersen Phase abhängig ist, sondern nur von der Oberflächengröße letzterer bzw. von der Größe der Teilchenquerschnitte, damit also vom Dispersitätsgrade. An Stelle der Konzentration der absorbierenden Teilchen tritt hier die Größe der extingrierenden Oberfläche.

¹⁾ Weiteres über die Besonderheiten der metallischen Absorption oder Extinktion muß in den Handbüchern der Optik eingesehen werden.

Dabei nimmt der Betrag der Extinktion zu mit steigendem Dispersitätsgrade bis zu dem Punkte, an welchem der Radius der Teilchen kleiner wird als der Radius derjenigen Metallschicht, welche die betrachtete Strahlengattung völlig extinguiert

Zur näheren Erläuterung diene Fig. 78. Wir haben drei Fälle. Im ersten (a) ist der Durchmesser der Teilchen beträchtlich größer als die kritische Schichtdicke des Metalls, d. h. als die Schicht, welche die betrachtete Strahlengattung völlig extinguiert (diese kritische Zone ist durch die punktierten Kreise angedeutet worden). Der Betrag an extinguiertem Licht bei konstantem Gesamtvolum der dispersen Phase

Fig. 78



nimmt zu, je kleiner die einzelnen Teilchen werden bis zum Punkte b, bei dem der Radius des Teilchens gleich der kritischen Schichtdicke ist. Von besonderem Interesse ist nun der dritte Fall c, bei welchem der Radius der Teilchen kleiner ist als die zur völligen metallischen Extinktion nötige Schichtdicke. In diesem Fall wird offenbar das metallische Teilchen partiell durchsichtig für die betreffenden Strahlen, und an Stelle der metallischen Extinktion tritt bei steigendem Dispersitätsgrade allmählich mehr und mehr die normale (nicht metallische), von der Schichtdicke abhängige Absorption. Die Richtigkeit des letzteren Schlusses geht aus der bekannten Tatsache hervor, daß die meisten Metalle in sehr dünner Schicht durchsichtig werden und Absorptionsfarben zeigen (Blattgold, Silberspiegel usw.).

Bei groben Metalldispersionen und verwandten Systemen müssen also an die Stelle der einfachen Gesetze von Lambert und Beer Funktionen treten, welche die Ab-

hängigkeit der Lichtschwächung durch Extinktion¹⁾ statt nur von Schichtdicke und Konzentration auch vom Dispersitätsgrad abhängig darstellen. Gehen wir aus von relativ grob dispersen Teilchen, die also dem Fall a in Fig 78 entsprechen, so hatten wir Systeme vor uns, in denen jedes Teilchen einen vollkommenen Lichtschirm darstellt. Das auf ein Teilchen fallende Licht wurde vollständig aufgenommen werden, das Teilchen wurde einen tiefen Schatten werfen. Die Summe dieser Schatten wurde (in erster Annäherung) die Lichtschwächung ergeben. Diese Summe wird zunächst von der Gestalt der Teilchen, noch mehr aber von ihrem Zerteilungsgrade (bei gegebenem Gesamtvolum) abhängen. Der größte Querschnitt der Teilchen in der Richtung des einfallenden Lichtes (die entsprechende Projektion) bestimmt bekanntlich die Größe des Schattens. Je größer die Summe dieser Querschnitte ist, um so intensiver wurde die Lichtschwächung sein. Ebenso wie die Oberfläche wächst aber auch die Größe des Querschnitts gleichgestalteter Teilchen bei zunehmender Zerteilung eines gegebenen Volums. So ergibt ein Würfel von 1 ccm Inhalt und 1 qcm Querschnitt bei kolloider Zerteilung (10 $\mu\mu$ Seitenlänge) 10^{18} kleinere Würfel mit einer Querschnittssumme von 100 qm. Mit zunehmender Zerteilung wurde also die Lichtschwächung in einem Dispersoid mit extingrierenden Teilchen erheblich zunehmen, solange die Teilchengröße noch über der „kritischen“ extingrierenden Schichtdicke bleibt (Teilchen b in Fig 78).

Die Lambert-Beersche Gleichung mußte dementsprechend bei rein extingrierenden Dispersoiden ein Zusatzglied erhalten und in allgemeiner Form folgende Gestalt annehmen

$$J = J_0 e^{-k \frac{dc}{i(r)^2}},$$

wobei $f(i)$ bedeutet, daß bei konstanter Schichtdicke und konstantem Gehalt an disperser Phase der Wert der Konstanten k zunimmt mit abnehmendem Wert von r , dem

¹⁾ Auf die Lichtschwächung infolge von Reflexion und Refraktion (Trübung, siehe § 2 ff) ist hierbei nicht Rücksicht genommen.

Teilchenradius. Im einfachsten Falle, bei völlig reiner „Schirmwirkung“ und ohne die gleich zu erörternden Störungen, wurde der Exponent die Form $-K \frac{dc}{r}$ annehmen,

da bekanntlich (siehe z. B. Grundriß, 2. Aufl., S. 30) das Produkt aus Radius r , Teilchenzahl a und Teilchenoberfläche o (bzw. Teilchenquerschnitt q), also $r \cdot a \cdot q$ konstant, die Summe der Teilchenquerschnitte also umgekehrt proportional dem Radius ist. In diesem Grenzfalle wäre der bei der Extinktion hindurchgelassene Bruchteil des Lichtes 1 gleich $1 - \frac{1}{r}$ bei variiender Teilchengröße, wenn Schichtdicke und Konzentration dabei konstant gehalten werden¹⁾. In nicht rein extingierenden Systemen wird indessen stets auch die Absorption eine Rolle spielen, die Lichtschwächung also eher dem Verhalten der Teilchen b und c in Fig. 78 als dem Verhalten von Teilchen a entsprechen. Daher wird meist eine theoretisch vorläufig nicht angebbare, verwickeltere Funktion der Teilchengröße als Korrektur in der Lambert-Beerschen Gleichung auftreten. Je höher dispers indessen die Systeme sind, je mehr also normale Absorption an Stelle von Extinktion tritt, um so mehr wird sich das Glied $f(r)$ dem Werte 1 nähern und entsprechend unwichtiger werden.

Es ergibt sich also, daß man zunächst nur bei konstantem Dispersitätsgrad (und konstanter Teilchengestalt) in extingierenden Dispersoiden ein Zutreffen des Lambert-Beerschen Gesetzes in seiner einfachen Form erwarten darf. Denn nur in diesem Falle erscheint die Summe der Teilchenschatten proportional der Schichtdicke und der Konzentration. Aber auch dann noch lassen sich bei extingierenden Systemen a priori Schwierigkeiten und Unstimmigkeiten voraussehen. So ist es klar, daß auch ein grobes metallisches Teilchen bei Betrachtung eines streifenden Lichtstrahls eine durchsichtige Randzone ergeben wird, in der also Lichtschwächung durch Absorption neben der Extinktion stattfindet. Sodann wird die allseitige diffuse

¹⁾ Man konnte versuchen, in solchen Fällen die Formel umgekehrt zur Bestimmung von (relativen) Teilchengrößen zu benutzen.

Brechungs-, Spiegelungs- und Beugungsstrahlung die angenommene reine Schirmwirkung erheblich stören, um so stärker, je größer ihr Betrag ist, d. h. besonders im kolloiden und dem anschließenden grober dispersen Gebiet (siehe §4 und 5 ff.) Ferner aber brauchen sich kleinere halbdurchsichtige metallische Teilchen wegen des starken Einflusses der Schichtdicke nur in kleiner Zahl einander zu nähern, zu aggregieren, um sofort aus einer Zahl einzeln absorbierender Teilchen ein extingnierendes Teilchenaggregat zu ergeben. Während durch eine Aggregation durchsichtiger, normal absorbierender Teilchen die Lichtschwächung nach dem Lambert-Beerschen Gesetz geregelt wird und ein Teilchenaggregat dementsprechend dieselbe Lichtschwächung ausübt wie die Summe der Teilchen in zerstreutem Zustande, liegen bei metallisch extingnierenden Dispersoiden die Verhältnisse viel verwickelter. Bei ihrer Aggregation können leicht Komplexe entstehen, welche die in Fig 18 mit b bezeichnete kritische Teilchengröße überschreiten. In diesem Falle aber werden eine Anzahl Teilchen, nämlich die in der Mitte des Aggregats befindlichen, von der Lichtschwächung völlig ausgeschaltet. Sind die Aggregate so groß, daß sie völlig extingnieren, so ändert ferner eine weitere Aggregation nur in untergeordnetem Maße den Querschnitt des optischen Komplexes, vermehrt also die Lichtschwächung nur in einem viel kleineren Maße, als der Teilchenzahl bei zerstreuter Anordnung entsprechen würde. Die Lichtschwächung erscheint in diesem Falle schwächer, als der Konzentration bzw. dem Beerschen Gesetze entsprechen würde. Derartige Aggregationen und Disgregationen sind aber in dispersen speziell kolloiden Lösungen bei Änderung der Konzentration vermutlich sehr häufig und um so ausgesprochener, je größer der absolute Gehalt an disperser Phase und je grober dispers, das heißt, je instabiler und zur Aggregation neigend das System ist.

Es ist nun von einiger Wichtigkeit, darauf hinzuweisen, daß typische kolloide Metallsole zweifellos zu solchen Dispersoiden gehören, bei denen die Schichtdicke bereits unterhalb der Größe liegt, die völlige Extinktion bewirkt. Kolloide Metalle gehören in a W zu den in Fig 78 unter b und c verbildlichten Systemen, in denen also die normale

Absorption bereits eine hervorragende Rolle spielt¹⁾ Dies geht schon daraus hervor, daß zusammenhangende Metallschichten in der Nahe der kolloiden Dimensionen bereits durchsichtig werden und Durchsichtsfarben zeigen So besitzen die interessanten farbigen Metallschichten, die durch elektrische Zerstaubung usw auf Glasflächen schon sehr frühzeitig hergestellt wurden²⁾, z B nach den Untersuchungen von E Hagen und H Rubens³⁾ eine Dicke von ca 20—140 $\mu\mu$, liegen also durchaus schon im Gebiete der kolloiden Dimensionen (ca 1—100 $\mu\mu$) Desgleichen folgt schon aus der Definition der metallischen Extinktion, gemäß der die völlig extingierende Schicht kleiner sein soll als die Wellenlänge des betreffenden Lichtes, daß im Gebiet der sichtbaren Strahlen die Durchmesser von Metallteilchen kleiner sein müssen als 400—700 $\mu\mu$, damit ihr Durchmesser von Einfluß auf die Absorption wird Wir können also auch hieraus a priori folgern, daß bei kolloiden Metallen das Lambert-Beersche Gesetz der Erfahrung um so näher kommen wird, je höher dispers die Systeme sind, Konzentrationskonstanz der Teilchen usw vorausgesetzt

In der Tat ist nun aber von E Hagen und H Rubens (l c) an derartig dünnen Metallschichten die Gültigkeit des Lambert-Beerschen Gesetzes in gewissem Umfange direkt nachgewiesen worden Diese Autoren fanden, daß die Be-

ziehung $d = k \log \frac{J_0}{I}$, worin d die Schichtdicke, J_0 das ein-

tretende, I das austretende Licht und k eine Konstante sind, zutrifft für alle gemessenen Wellenlängen für Silber, Gold und Platin bei Schichtdicken unterhalb von ca 100 $\mu\mu$ Fig 79—84 zeigen diese Tatsache graphisch, als Abszissen

sind die Schichtdicken, als Ordinaten die Werte von $\log \frac{J_0}{I}$

eingetragen Entsprechend der Formel sollen nun die gemessenen Punkte auf Geraden liegen E Hagen und H Ru-

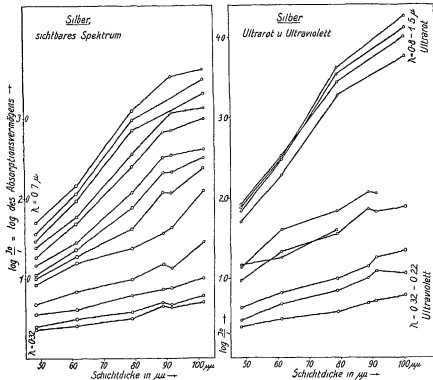
¹⁾ So sagt z B G Mie (Ann d Physik 25, 439, 1908) „Es ist von vornherein klar, daß die Farbe der kolloiden Goldlösungen in erster Linie auf der eigentlichen Absorption des Lichtes in den Goldteilchen selber beruht“

²⁾ Bereits im 18 Jahrh s J Donau, Koll-Zeitschr 9, 146 (1911)

³⁾ E Hagen und H Rubens, Ann d Physik 8, 1 und 432 (1902), auch Verh physik Ges 4, 55 (1902)

bens (l c) meinen, „daß sich in allen Fällen eine gerade Linie mit großer Annäherung durch die beobachteten Punkte legen läßt“ Sie erwarten das Zutreffen dieser linearen Beziehungen insbesondere bei größeren Schichtdicken, bei denen das Reflexionsvermögen als konstant angesehen werden kann (siehe § 4)

Fig 79 und 80



Prüfung des Lambert-Beerschen Gesetzes an Silberschichten
(nach Versuchen von E Hagen und H Rubens)

Einige von den Autoren graphisch dargestellte Beispiele zeigen in der Tat das erwartete Verhalten. Untersucht man jedoch das ganze Beobachtungsmaterial z. B. graphisch, wie dies in den Fig 79–84 geschehen ist, so kommt man zu dem Schluß, daß das Beersche Gesetz nur in gewisser Annäherung gilt, und zwar — was hier besonders interessant ist — gerade bei den dünnsten untersuchten Schich-

ten, im Gegensatz also zu der theoretischen Schlußfolgerung der genannten Forscher und in Übereinstimmung mit den obigen Ausführungen. Die Figuren zeigen unzweifelhaft, daß bei den kleineren Schichtdecken eine Geradlinigkeit viel eher erreicht wird als bei den größeren. Von etwa 90μ Schichtdicke an zeigt die Mehrzahl der wiedergegebenen Kurven eine Krümmung, die je nach der Wellenlänge konkav oder konvex zur Abszisse ist, häufiger vielleicht ersteres Verhalten zeigt, wie dies ebenfalls obigen Erörterungen entsprechen wurde. Noch deutlicher wird das Verhalten, wenn man, wie in Fig. 83, aus dem ganzen Spektralgebiet einzelne

Fig. 81

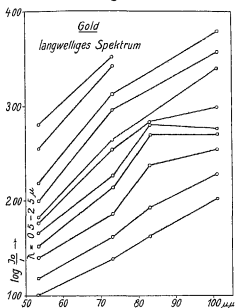
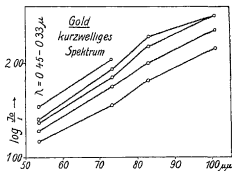


Fig. 82



Prüfung des Lambert-Beerschen Gesetzes an Goldschichten
(nach Versuchen von E. Hagen und H. Rubens)

Kurven auswählt und bis zum Nullpunkt der Koordinaten verlängert. Bei reiner Absorption müßte die beobachtete Gerade zusammenfallen mit dieser Verlängerung, wie dies z. B. in der Tat für den äußersten ultraroten Strahl (15μ) in ausgezeichneter Weise zutrifft. Man sieht auch hier, wie gerade bei den dünnsten, nicht bei den dicksten untersuchten Schichten das Lambert-Beersche Gesetz zutrifft.

Erwähnt sei noch, daß die allgemeine Fassung des Beerschen Gesetzes bei Metallen von E Hagen und H Rubens in folgender Form gegeben wird

$$\log \frac{1}{J_0} = -ad + \log(1 + R),$$

Hierbei ist J_0 die Intensität der auffallenden Strahlung, i diejenige der durchgelassenen, a ist die „Absorptionskonstante“, definiert durch $a = \frac{1}{d} \log \frac{J}{J_1}$, wobei J die Intensität des wirklich eindringenden Lichtes ist, und R ist das Reflexionsvermögen der betr. Metallschicht. In obigen Figuren¹⁾ sind die Werte von $\log \frac{J_0}{J_1}$, die also noch nicht in bezug auf den Reflexionsverlust korrigiert wurden, zur Anwendung gekommen. In der Tat gehört die experimentelle Ausschaltung des Reflexionsverlustes bei derartigen Messungen, wie leicht einzusehen ist, zu den Hauptschwierigkeiten.

Von G T Walker²⁾, G Mie³⁾ usw. sind weitere, kompliziertere Formeln für diese Abhängigkeit entwickelt worden, wegen Einzelheiten muß auf die Originalabhandlungen verwiesen werden. Die von G T Walker für Silber berechnete Kurve ist zum Vergleich mit in Fig 84 eingezeichnet worden.

Schließlich sei noch darauf hingewiesen, daß bekanntlich nicht nur Metalle ein abnorm hohes Absorptionsvermögen und damit eine der wichtigsten Vorbedingungen für „metallische“ Extinktion besitzen, sondern auch nichtmetallische Stoffe wie z. B. Kohle und manche Farbstoffe. So fand z. B. Dufour⁴⁾, daß man die Sonnenscheibe durch eine Kohlen-schicht von 2 μ gerade noch erkennen kann, daß aber eine kontinuierliche Schicht von 70 μ Dicke auch für Sonnenlicht völlig undurchlässig ist. Es wäre von großem Interesse, experimentell zu untersuchen, wie weit die Ähnlichkeit im

¹⁾ Das Zahlenmaterial wird weiter unten, im Kapitel über die Absorption gegeben werden.

²⁾ G T Walker, Ann d Physik [4], 10, 189 (1903)

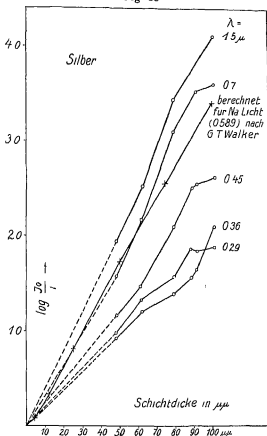
³⁾ G Mie, Ann d Physik [4], 25, 439 (1908)

⁴⁾ Dufour, Arch scienc phys [4] 1, 520 (1896)

optischen Verhalten z. B. von kolloider oder hochdisperser Kohle und von Metallsolen geht (s. w. u. Abschnitt 5)

Zusammenfassend führen diese (und andere) theoretische Erwägungen zu dem Schluß, daß in metallischen Di-

Fig. 83

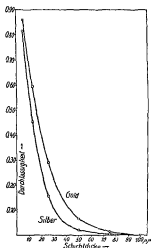


Prüfung des Lambert-Beerschen Gesetzes an Silberschichten
(nach Messungen von E. Hagen und H. Rubens)

spersoiden das Lambert-Beersche Gesetz um so weniger Geltung haben wird, je näher die Teilchengrößen dem „kritischen“ (völlig extingrierenden) Wert nahe kommen, je grober dispers die Teilchen ceteris paribus und je konzentrierter diese Systeme sind. In diesen letzteren Systemen werden die optischen Wirkungen

der Teilchenaggregation besonders störend wirken Umgekehrt kann man sagen, daß ein Zutreffen des Lambert-Beerschen Gesetzes um so eher zu erwarten ist, je hoher dispers und je verdünnter metallische Dispersoide sind, je mehr sich die metallische Extinktion der Teilchen also der normalen Absorption durchsichtiger Körper nähert Der Dispersitätsgrad spielt zweifellos in diesem Sinne bei der Extinktion metallischer Dispersoide eine erhebliche Rolle

Fig 84



Variation der Lichtdurchlässigkeit von Metallen mit der Schichtdicke
(nach Berechnungen von G T Walker)

**4. Experimentelles über
das Lambert-Beersche
Gesetz bei nichtmetallischen Kolloiden**

Das Lambertische Gesetz in seiner oben gegebenen Form scheint direkt noch nie an Kolloiden geprüft¹⁾ worden zu sein²⁾ Daß indirekt von seiner Gültigkeit bei der Prüfung des Beerschen Gesetzes an Kolloiden gelegentlich Ge-

¹⁾ Auf die Apparatur zur Ausführung von Absorptionsmessungen kann hier nicht eingegangen werden, siehe die Lehrbücher der Physik usw, z B auch Wilh Ostwald—R Luther—K Drucker, Hand- u Hilfsbuch 3 Aufl 1910, S 335

²⁾ Siehe H Kayser, Spektroskop (Leipzig 1905) 8, S 16ff

brauch gemacht worden ist, wird aus dem Folgenden hervorgehen

Von den Untersuchungen über das Zutreffen des Beerschen Gesetzes bei Kolloiden seien zunächst die Messungen an nichtmetallischen Kolloiden besprochen. Anscheinend die ältesten Messungen dieser Art sind die Versuche von C von Noorden¹⁾ und G Hufner²⁾ über die allgemeine Absorption von Hamoglobinlösungen. Bemerkenswerterweise ergaben die älteren von C von Noorden unter G Hufners Leitung³⁾ angestellten Versuche durchaus ein Nichtzutreffen des Beerschen Gesetzes, während G Hufner später selbst das Gesetz an demselben Material gültig fand. Einige der erhaltenen Resultate sind in Tab 41 wiedergegeben worden. Die Prüfung geschah so, daß das Absorptionsverhältnis berechnet wurde, das nach dem Beerschen Gesetz konstant sein muß.

Tab 41

Prüfung des Beerschen Gesetzes an Hamoglobinlösungen (nach C von Noorden und G Hufner)

A Oxyhämoglobin (krist) aus Hundeblood (C von Noorden)

| I Geprüfter Spektralbezirk D32E—D53E | | |
|--------------------------------------|-------------------------------|-------------------|
| c (Gewichtsteile Hämoglobin) | A (Absorptionskoeffizient) | $V = \frac{c}{A}$ |
| 0 0009057 | 0 64548 | 0 001403 |
| 5918 | 47138 | 1256 |
| 5136 | 40980 | 1254 |

| II Geprüfter Spektralbezirk D63E—D84E | | |
|---------------------------------------|---------|-------------------|
| c | A | $V = \frac{c}{A}$ |
| 0 0009057 | 0 85036 | 0 001065 |
| 5918 | 61666 | 960 |
| 5136 | 54156 | 948 |

¹⁾ C von Noorden, Z f physiol Chem 4, 9 (1880)

²⁾ G Hufner, Z f physik Chem 11, 794 (1893)

³⁾ Wie aus der von Noordenschen Arbeit hervorgeht, hat Hufner übrigens selbst einige der damaligen Messungen angestellt. In einem Nachtrag bezeichnet außerdem G Hufner die in der von Noordenschen Arbeit enthaltenen Zahlen als „endgültig“.

B Kohlenoxydhamoglobin (G Hufner)

| Geprüfter Spektralbezirk 535 μ —546 μ | | |
|---|---------|-------------------|
| c (relativ) | A | $V = \frac{c}{A}$ |
| 0 02174 | 1 61902 | 0 01343 |
| 1099 | 0 83140 | 1322 |
| 990 | 73044 | 1355 |
| 901 | 66394 | 1357 |
| 826 | 62668 | 1318 |

Oxyhämoglobin (G Hufner)

| Geprüfter Spektralbezirk 325 μ —546 μ | | |
|---|---------|-------------------|
| c (relativ) | A | $V = \frac{c}{A}$ |
| 0 01754 | 1 34870 | 0 01300 |
| 1408 | 1 07310 | 1312 |
| 1333 | 0 98268 | 1357 |
| 1299 | 97384 | 1334 |
| 1266 | 97296 | 1302 |
| 1206 | 91127 | 1324 |
| 1031 | 77798 | 1325 |
| 990 | 75792 | 1306 |

C Hämoglobin (krist) aus Hundeblut (C von Noorden)

| Geprüfter Spektralbezirk D63E—D84E | |
|------------------------------------|-------------------|
| c (Gewichtsteile Hämoglobin) | $V = \frac{c}{A}$ |
| 0 001219 | 0 001033 |
| 1204 | 1054 |
| 1086 | 1009 |
| 906 | 1065 |
| 872 | 1037 |
| 747* | 984* |
| 728 | 994 |
| 653 | 950 |
| 592 | 959 |
| 584 | 952 |
| 570 | 1036(?) |
| 514 | 948 |
| 431 | 955 |

Die Diskrepanz zwischen den Resultaten der alteren und neuen Messungen fñhrt G. Hufner auf methodische Fehler der frñheren Meßmethode zurñck, ohne indessen diese Fehler ausdrñcklich zu nennen oder zu begrñnden. Es kann móglicherweise aber ein anderer Umstand verantwortlich zu machen sein, nãmlich ein Unterschied in der Konzentration der Losungen in den beiden Arbeiten. C. von Noorden gibt Gewichtsteile seiner Hamoglobinlosungen an, G. Hufner nur relative Konzentrationen. Nun sind die numerischen Werte der Absorptionskoeffizienten (A) bei G. Hufner wesentlich größer als bei C. von Noorden, meist doppelt und dreifach so groß. Je größer aber die gemessene Absorptionskoeffizient ist, um so größer muß bei konstanter Schichtdicke auch die Konzentration sein, und zwar soll gemäß der Gleichung $\frac{c}{A} = \text{konst.}$, die Konzentration

direkt proportional dem Absorptionskoeffizienten sein. Falls die Schichtdicke in beiden Arbeiten dieselbe ist (ihr Wert bei G. Hufner laßt sich aus der zitierten Arbeit nicht direkt entnehmen), so wurde also aus obigen Tabellen folgen, daß das Beersche Gesetz in konzentrierten, nicht dagegen in verdünnten Hamoglobinlosungen gilt, d. h., daß letztere verhältnismaßig starker absorbieren oder weniger durchsichtiger sind als erstere. Faßt man die verschiedenen Hamoglobine als chemische, dissoziierbare Verbindungen mit den entsprechenden Gasen auf, so erscheint dies Verhalten plausibel unter der Annahme, daß die Absorption wesentlich den dissoziierten „Einzelmolekülen“ (G. Hufner) zukommt. Da nun, wie G. Hufner selbst gezeigt hat, die „Dissoziation“ des Hamoglobins stark zunimmt mit steigender Verdünnung, so liegt die Vermutung nahe, daß der Wert $\frac{c}{A}$ „keine konstante GröÙe bleiben

konne, sondern mit abnehmendem c ebenfalls kleiner werden musse, und zwar so lange, bis keine Molekülkomplexe mehr übrig, sondern nur noch lauter Einzelmoleküle frei in Lösung waren“ (G. Hufner, l. c.). Wir werden derartige Fälle weiter unten, z. B. bei der Erörterung der Absorptionsverhältnisse von hydrolytischen gespaltenen, zu kolloiden Endprodukten fñhrenden Systemen in der Tat antreffen. Die

Konstanz in den von G. Hufner selbst angestellten Versuchen wäre dann damit zu erklären, daß sich bei den gewählten höheren Konzentrationen der Einfluß der Dissoziation (hydrolytischen Spaltung) noch nicht meßbar zeigt¹⁾. Faßt man andererseits die Gasbindung in Blut und in seinen Bestandteilen nach dem Vorgang von Wo. Ostwald²⁾ als eine „Adsorptionserscheinung“ auf, d. h. als eine Gasverdichtung an der inneren Oberfläche der Hämoglobinkolloide, so würde sich der zu dem analogen Resultat führende Schluß ergeben, daß von gewissen Konzentrationen ab³⁾ bei Verdünnung eine Variation der absorbierenden Oberfläche, insbesondere eine Steigerung des Dispersitätsgrades stattfindet, wobei analog wie bei G. Hufner vorausgesetzt wird, daß die Lichtschwächung durch die Adsorptionskomplexe verursacht wird, so daß eine Vermehrung der letzteren eine Zunahme in der Lichtabsorption veranlaßt. Auf die vermutlich überaus große Häufigkeit, vielleicht sogar Regelmäßigkeit solcher Dispersitätsvariationen bei Konzentrationsänderungen ist schon wiederholt hingewiesen worden — Wir hatten dann den Fall vor uns, daß das Beersche Gesetz nicht mehr unabhängig vom Dispersitätsgrad ist, resp. ungültig wird bei kleineren Dispersitätswerten, umgekehrt also, wie es für die Extinktion in Metallsolen gefolgert werden konnte⁴⁾.

Bei andern nichtmetallischen und Emulsoiden nahestehenden Kolloiden (z. B. Eisenhydroxydsolen) wurde von

¹⁾ Bekanntlich wird vielfach erst in sehr verdünnten Lösungen die Hydrolyse merklich. Sie beträgt z. B. beim Eisenchlorid erst ca. 2%, bei einer Konzentration von 0,05 Mol pro Liter (H. M. Goodwin, Z. f. physik. Chem. 21, 1, 1896).

²⁾ Wo. Ostwald, Koll.-Zeitschr. 2, 264, 294 (1908).

³⁾ Siehe den bemerkenswert steilen Abfall der Zahlen unter C in Tab. 41 bei der mit * bezeichneten Konzentration. Vergleiche das ähnliche Verhalten von Fluoresceinlösungen S. 335.

⁴⁾ Auch auf die Möglichkeit, daß nicht nur Variationen des Dispersitätsgrades, sondern auch Veränderungen des Hydrationsgrades bei Verdünnung stattfinden können, sei nochmals auch hier verwiesen — Es wäre in diesem Zusammenhang interessant, Hämoglobinlösungen verschiedener Konzentration z. B. ultramikroskopisch oder viskosimetrisch zu prüfen (siehe auch S. 155, Ultramikroskope der Hämoglobinlösungen nach G. Lemanissier und die hier angedeuteten spontanen Zustandsänderungen von Hämoglobinlösungen).

O. Scarpa¹⁾ Nichtgültigkeit des Beerschen Gesetzes konstatiert, desgleichen für Arsentrisulfidsol. Allerdings liegen für diese Kolloide keine Zahlenangaben vor.

Wie ersichtlich, sind die bisherigen Untersuchungen über das Beersche Gesetz bei nichtmetallischen Kolloiden noch sehr spärlich, und eine Erweiterung der Versuche auf die so zahlreichen schwach gefärbten Sole der Hydroxyde oder des Schwefels, ferner etwa auf Erweißlösungen, Gelatine, Kieselsäure usw. wäre ebenso erwünscht wie interessant.

**5. Experimentelles über
das Lambert-Beersche
Gesetz bei Metallsolen**

Etwas eingehender ist die Abhängigkeit der Lichtabsorption von Schichtdicke und Konzentration bei Metallsolen untersucht worden, O. Scarpa²⁾, The Svedberg³⁾, L. Rolla⁴⁾ und N. Pihlblad⁵⁾ haben sich mit diesem Problem beschäftigt.

O. Scarpa findet ganz allgemein bei fast sämtlichen von ihm untersuchten Solen (Platin, Silber, Nickel, Kobalt, Kupfer nach G. Bredig) Ungültigkeit des Lambert-Beerschen Gesetzes. Die einzige Ausnahme macht ein nach E. F. Schneider durch Reduktion von Silbernitrat hergestelltes Silbersol, bei dem nur kleine Abweichungen auftraten. Folgende Tabelle enthält O. Scarpas Resultate im Rot ($\lambda=605$), Grün ($\lambda=518$) und Blau ($\lambda=460$). Das Absorptionsverhältnis $V = \frac{c}{A}$ ergibt sich als der reziproke Wert von A_1 resp. $2A_2$, die entsprechenden Zahlen sind hinzuberechnet und in die Tabelle eingefügt worden.

Aus der Tabelle 42 geht hervor, daß die Abweichungen vom Lambert-Beerschen Gesetz sowohl positiv wie negativ sein können. „Oft“ zeigen nach O. Scarpa die stärker verdünnten Lösungen einen kleineren Absorptionskoeffizienten, als man nach der Beerschen Regel erwarten sollte. Dieses Verhalten wird vom Silbersol bei den Wellenlängen

¹⁾ O. Scarpa, Koll.-Zeitschr. 2, Suppl. II, 50 (1908).

²⁾ O. Scarpa, Koll.-Zeitschr. 2, Suppl. II, 50 (1908).

³⁾ The Svedberg, Ark. f. Kem. 3, Nr. 20 (1909), 4, Nr. 12 (1911), einige Schätzungen auch in Z. f. physik. Chem. 66, 758 (1909).

⁴⁾ L. Rolla, Il nuova Cimanto, Ser. V, 19, 208 (1910).

⁵⁾ N. Pihlblad, Koll.-Zeitschr. 9, 165 (1911).

Tab 42
Prüfung des Beerschen Gesetzes bei Metallsolen
(nach O Scarpa)

I Silbersol (nach G Bredig)

| λ (geprüfter Spektalbezirk) | A_1 (bei Konz 1) | $2A_2$ (bei Konz $\frac{1}{2}$) | $V_1 = \frac{1}{A_1}$ | $V_2 = \frac{2}{2A_2}$ | Differenz $V_1 - V_2$ |
|---|-----------------------|-------------------------------------|-----------------------|------------------------|--------------------------|
| 605 | 0 292 | 0 310 | 3 425 | 3 226 | + 199 |
| 518 | 343 | 354 | 2 916 | 2 761 | + 155 |
| 460 | 468 | 453 | 2 137 | 2 203 | - 066 |

II Nickelsol (nach G Bredig)

| λ | A_1 | $2A_2$ | $V_1 = \frac{1}{A_1}$ | $V_2 = \frac{1}{2A_2}$ | Differenz $V_1 - V_2$ |
|-----------|-------|--------|-----------------------|------------------------|--------------------------|
| 605 | 0 174 | 0 164 | 5 747 | 6 098 | - 351 |
| 518 | 238* | 206 | 4 203 | 4 854 | - 651 |
| 460 | 279 | 228 | 3 584 | 4 386 | - 802 |

605 und 518, nicht jedoch bei der Wellenlänge 460 (also im Blau) gezeigt, Naheres über die hiermit verknüpfte bemerkenswerte Farbverschiebung bei Variation der Konzentration siehe w u Kap 8 Umgekehrt nehmen beim Nickelsol die Absorptionskonstanten bei allen untersuchten Wellenlängen beträchtlich zu mit steigender Verdünnung, die Nickelsol wurden m a W bei Verdünnung relativ undurchsichtiger. Nähere Ursachen für diese merkwürdige Mannigfaltigkeit lassen sich aus O Scarpas ziemlich kurzen Mitteilungen kaum entnehmen (siehe indessen w u S 333), über das Verhalten von Systemen, die sich bei Verdünnung analog dem Nickelsol verhalten, insofern als z B durch zunehmende Hydrolyse beim Verdünnen eine stärker absorbierende disperse Phase entsteht wie beim Eisenchlorid \rightarrow Eisenhydroxyd siehe Abschn 6 — Zusammenfassend kommt O Scarpa zu dem Schluß, daß das Beersche Gesetz jedenfalls nicht für Kolloide gültig ist.

Die Messungen von The Svedberg (l c) und L Rolla (l c) beziehen sich auf kolloides Gold¹⁾, diejenigen von

¹⁾ In beiden Fällen hergestellt durch Reduktion von Goldchlorid

N Pihlblad (I c) auf kolloides Silber Die Resultate sind zusammengefaßt in folgender Tabelle Das Absorptionsverhältnis $\frac{c}{A} = \text{konst}$ ist zur größeren Übersichtlichkeit hinzuberechnet worden

Tab 43

Prüfung des Lambert-Beerschen Gesetzes an Gold- und Silbersolen (nach The Svedberg, L Rolla und N Pihlblad)

I Gold (The Svedberg) Teilchengröße 133 $\mu\mu$

| Konzentration | A für $\lambda = 546 \text{ m}\mu$ | $\frac{c}{A} = \text{konst}$ |
|---------------|------------------------------------|------------------------------|
| 1 | 0 3238 | 3 09 |
| $\frac{1}{2}$ | 1586 | 3 15 |
| $\frac{1}{3}$ | 1089 | 3 06 |
| $\frac{1}{4}$ | 0797 | 3 14 |

Siehe auch Fig 85

II Gold (L Rolla) Teilchengröße unbestimmbar klein (Das Sol ist im Ultramikroskop amikroskopisch) Geprüft wurde die Konstanz des Produktes aus Konzentration mal Schichtdicke ($c \cdot d = \text{konst}$)

| λ (geprüfte Wellenlänge) | $c \cdot d \left\{ \begin{array}{l} d=50 \text{ mm} \\ c=5 \cdot 10^{-8} \end{array} \right.$ | $c \cdot d \left\{ \begin{array}{l} d=100 \text{ mm} \\ c=25 \cdot 10^{-8} \end{array} \right.$ | $c \cdot d \left\{ \begin{array}{l} d=150 \text{ mm} \\ c=166 \cdot 10^{-8} \end{array} \right.$ |
|--|---|---|--|
| 650 $\mu\mu$ | 0 0097 | 0 0090 | 0 0995 |
| 395 | 0239 | 0241 | 0243 |
| 550 | 0380 | 0380 | 0378 |
| 515 | 0320 | 0319 | 0316 |
| 488 | 0271 | 0278 | 0270 |
| 468 | 0237 | 0236 | 0235 |

Die drei in horizontaler Reihe stehenden Werte sollen konstant sein

III Silber (N Pihlblad)

A Teilchengröße unbestimmbar klein (Lichtkegel im Ultramikroskop amikroskopisch) Geprüft wurde die Konstanz des Produktes $c \cdot d$

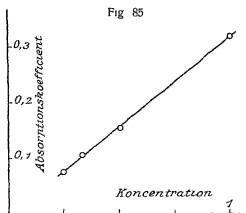
| λ | $c \cdot d \left\{ \begin{array}{l} d=2 \text{ cm} \\ c=0 002 \% \end{array} \right.$ | $c \cdot d \left\{ \begin{array}{l} d=5 \text{ cm} \\ c=0 008 \% \end{array} \right.$ | $c \cdot d \left\{ \begin{array}{l} d=25 \text{ cm} \\ c=0 00016 \% \end{array} \right.$ |
|-----------|---|---|--|
| 435 9 | 1 09 | 1 07 | 1 07 |
| 577—579 | 0 54 | 0 55 | 0 52 |

B Teilchengröße ca $75 \mu\mu$, geprüfte Wellenlängen, Schichtdicken und Konzentrationen wie bei A

| | | | |
|---------|-----|-----|-----|
| 4359 | 076 | 077 | 078 |
| 577—579 | 065 | 066 | 065 |

Die drei in horizontaler Reihe stehenden Werte sollen konstant sein

Aus den Zahlen in Tab 43 geht mit Deutlichkeit hervor, daß im Gegensatz zu den Befunden von O Scarpa das Beersche Gesetz bei den von The Svedberg, L Rolla und N Pihlblad untersuchten Solen ausgezeichnete Gültigkeit besitzt



Abhängigkeit des Absorptionskoeffizienten von der Konzentration bei Goldsolen nach The Svedberg

Die Beziehung $\frac{c}{A} = \text{konst}$ ist die Gleichung einer Geraden, Fig 85 veranschaulicht die vortreffliche Übereinstimmung dieser Forderung mit der Beobachtung. Die einzigen stetigen Abweichungen konnte man in den Rollaschen Versuchen bei den Wellenlängen 515 und 468 erblicken, bei denen die Konstanten langsam fallen, und in der zweiten Versuchsreihe von N Pihlblad (beim groberen Sol) für die Wellenlänge 4359, bei der umgekehrt ein schwaches Steigen bemerkbar ist. Indessen sind diese Abweichungen klein.

Es fragt sich nun, wie der Gegensatz zwischen O Scarpa's Messungen und den letztgenannten zu erklären ist. Auf-

schluß gibt mit beträchtlicher Wahrscheinlichkeit die Berücksichtigung des Dispersitätsgrades in den Versuchsreihen. Wie die in Tab. 43 angegebenen Dispersitätswerte zeigen, handelt es sich in fast allen Fällen von guter Übereinstimmung mit dem Beerschen Gesetz um sehr hoch disperse Sole, abgesehen von Versuch B bei den Pihlbladschen Untersuchungen (Teilchengröße ca. $75 \mu\mu$), bei denen, wie erwähnt, aber auch ein schwacher Gang der Konstanten zu beobachten ist, sind alle dem Lambert-Beerschen Gesetz folgenden Sole entweder direkt amikroskopisch oder doch hart an dieser Grenze, d. h. sehr hoch dispers¹⁾. In der Tat sind z. B. von L. Rolla besondere Maßregeln getroffen worden (Zusatz von Glycerin usw.), um möglichst hoch disperse Systeme zu erhalten. Im Gegensatz hierzu sind die von O. Scala benutzten elektrisch oder auf gewöhnlichem chemischen Wege ohne besondere Maßregel hergestellten Sole zweifellos weniger dispers. Es ergibt sich also der interessante Schluß, daß das Lambert-Beersche Gesetz bei hochdispersen Metallsolen, nicht jedoch bei grob dispersen gilt. Dies ist aber nichts anderes als die schon oben auf S. 323 auf Grund rein theoretischer Erwägungen gezogene Folgerung, die also hiermit durch den Versuch als richtig erwiesen wird. Es wäre natürlich interessant und wichtig durch systematische Messung einer größeren Serie von Solen variierenden Dispersitätsgrades die auftretenden Abweichungen vom Lambert-Beerschen Gesetz genauer zu bestimmen. Wie erwähnt, geben die Scarpaschen Untersuchungen noch nicht einmal entscheidende Auskunft über den Sinn dieser Abweichungen.

6. Experimentelles über das Lambert-Beersche Gesetz bei Molekular- und Iondispersoiden, Übergangserscheinungen, komplexe Fälle.

Bei der überall hervorgehobenen außerordentlichen Wichtigkeit der Übergangserscheinungen zwischen Kolloiden und

¹⁾ Auch die Schätzungen von The Svedberg (Z. f. physik. Chem. 1 c), die sämtlich für die Gültigkeit des Lambert-Beerschen Gesetzes bei Goldsolen sprachen, beziehen sich auf Teilchengrößen zwischen $1-5 \mu\mu$, d. h. ebenfalls auf hochdisperse Sole.

Molekulardispersoiden ist es von Interesse auf die Resultate der experimentellen Prüfung des Lambert-Beerschen Gesetzes auch bei letzteren Systemen kurz hinzuweisen. Es hat sich gezeigt¹⁾, daß neben vielen Fällen von sehr guter Übereinstimmung zwischen Beobachtung und Rechnung auch zahlreiche Lösungen nicht, oder, was besonders interessant ist, nur in bestimmten Konzentrationsgebieten dem Lambert-Beerschen Gesetze gehorchen. Besonders häufig nimmt die Absorption bei Verdünnung stärker ab als dem Lambert-Beerschen Gesetz entspricht, dies gilt speziell für Elektrolyte, während z. B. für Zuckerlösungen mehrfach Konstanz gefunden wurde (K. Vierordt, P. Glan, siehe H. Kayser, I c). Aber auch Zunahme der Absorption bei steigender Verdünnung sind bei Elektrolyten beobachtet worden, z. B. beim Eisenchlorid (s. w. u.). Es erscheint ohne weiteres einleuchtend, daß speziell in Elektrolyten bei der Verdünnung Abweichungen vom Lambert-Beerschen Gesetz, und zwar nach beiden Richtungen eintreten können. Ist z. B. das Ion der Hauptträger der Absorption, so muß bei Verdünnung mit der Anzahl der durch Dissoziation entstandenen Ionen auch die Absorption stärker zunehmen als die Konzentration. Ist das undissoziierte Molekül wesentlich für die Lichtschwächung verantwortlich, so muß das Umgekehrte stattfinden. Findet hydrolytische Spaltung statt, so kann je nachdem, ob das hydrolytische Reaktionsprodukt oder das freie Ion stärker absorbiert, sowohl eine Zunahme als auch eine Abnahme der Absorptionskonstanten mit steigender Verdünnung stattfinden. Ersteres gilt z. B. für das System Eisenchlorid \rightarrow Eisenhydroxyd + HCl, letzteres vielleicht für Systeme, in welchen bei der Hydrolyse aus einem farbigen Salz ein farbloses Hydroxyd entsteht usw.

Bei schwachen resp. Nichtelektrolyten scheinen nun aber auch noch andere, nicht so „ausgesprochen“ chemische resp. elektrochemische Veränderungen der absorbierenden dispersen Phase bei der Verdünnung vor sich zu gehen. Es ist

¹⁾ Siehe z. B. die Zusammenstellung in H. Kayser, Spektroskopie (Leipzig 1905) 3, S. 20ff., 109ff. usw., allerdings fordert die theoretische Behandlung spez. der Frage nach der Absorption der Elektrolyte vielfach stark zum Widerspruch auf.

insbesondere von Fr Stenger¹⁾ und B Walter²⁾ in zwei interessanten Arbeiten mit Nachdruck darauf hingewiesen worden, daß neben chemischen Änderungen eine Variation der Größe der absorbierenden Teilchen oder die Stufe ihrer „Aggregation oder Disgregation“, in a W eine Variation ihres Dispersitätsgrades von Einfluß ist auf die Konzentrationsfunktion ihrer Absorption³⁾. Derartige Dispersitätsvariationen treten aber nach diesen Autoren sehr häufig auf bei Konzentrationsänderungen, und speziell findet in konzentrierten Lösungen sehr häufig eine Aggregation der Moleküle zu größeren Komplexen statt, während von einer mittleren Verdünnung an lauter Einzelmoleküle angenommen werden können. Dementsprechend findet auch B Walter, daß z B in Fluoreszeinslösungen das Lambert-Beersche Gesetz nur für die kleinen Konzentrationen $\frac{1}{32768} - \frac{1}{64}$ gilt, nicht jedoch für die konzentrierteren. Nachfolgende Tabelle 44 zeigt, wie mit steigender Konzentration die beobachteten Absorptionskoeffizienten immer kleiner werden als die berechneten.

Tab 44

Prüfung des Lambert-Beerschen Gesetzes
an Fluoreszeinslösungen (nach B Walter)

| Konzentration | Absorptionskoeffizient | |
|-----------------|------------------------|-----------|
| | beobachtet | berechnet |
| $\frac{1}{800}$ | 0 965 | (0 965) |
| $\frac{1}{400}$ | 878 | 931 |
| $\frac{1}{200}$ | 602 | 867 |
| $\frac{1}{100}$ | 230 | 752 |

Die Absorption nimmt also unverhältnismäßig starker zu bei Verdünnung, als dem Lambert-Beerschen Gesetz

¹⁾ Fr Stenger, Wiedem Ann 28, 201 (1886)

²⁾ B Walter, ibidem 86, 531 (1889)

³⁾ Ebenso wie auf den Charakter der Absorption, d h auf die Farbe der Lösungen. Näheres hierüber siehe Kap 8

entspricht¹⁾, und B. Walter deutet dies durch die Annahme, daß die Absorption (und Fluoreszenz) der Anzahl von Einzelmolekülen entspricht, die erst in den verdünnteren Lösungen vollständig „disgregiert“ sind. Andererseits lassen sich auch für die Existenz von größeren Aggregaten in den konzentrierten Lösungen Belege erbringen. So werden nach B. Walter nur konzentriertere Lösungen durch Säuren gefällt, ferner wird die Fluoreszenz, die der Absorption völlig parallel zu gehen scheint, verstärkt durch Temperaturerhöhung, was auf eine Disgregation schließen läßt, bei höheren Konzentrationen findet eine Farbveränderung, ein sprunghaftes Vorrücken bestimmter Absorptionsbänder statt, ganz analog dem Verhalten der hydrolytisch gespaltenen Salze (Eisen- und Kupferchlorid), endlich geben nur verdünntere resp. „vollkommene“ Lösungen normale Kristalle usw. Interessant erscheint, daß B. Walter zwar nicht direkt von Kolloiden, wohl aber ständig von „unvollkommenen“ oder „Halblösungen“ spricht, welche bei höheren Konzentrationen auftreten. In der Tat liegt die Annahme nahe, daß die konzentrierteren Lösungen vielfach kolloide Dispersitätswerte erreichen, schon wegen der an und für sich hohen Molekulargewichte dieser wie vieler anderer organischer Farbstoffe.

Schließlich sei noch darauf hingewiesen, daß neben Polymerisation, Aggregation usw. auch eine weitere Art von Zustandsänderungen zu Besonderheiten bei der Verdünnung führen kann, die Assoziation mit dem Dispersionsmittel resp. die Solvation. Da letztere Prozesse in ihrem Umfange mit der Konzentration variieren²⁾, so kann auch das Absorptionsverhältnis hierbei nicht konstant bleiben. Bei der Annahme, daß die gebildeten Komplexe starker oder schwächer absorbieren je nach ihrer Größe. Auf solche Vorgänge sind wahrscheinlich zu einem Teile die Abweichungen vom Lambert-Beerschen Gesetze zurückzuführen,

¹⁾ Interessanter Weise wird auch die Intensität des Fluoreszenzlichtes, die bekanntlich mit der Verdünnung zuerst stark wächst, konstant resp. proportional der Konzentration erst in den Verdünnungen, in denen auch das Beersche Gesetz gilt.

²⁾ Die pro Molekel oder Ion gebundene Solvensmenge nimmt dabei höchstwahrscheinlich zu mit der Verdünnung entsprechend einer Exponentialformel, siehe W. Ostwald, Koll.-Zeitschr. 9, 189 (1911).

die etwa Jod in verschiedenen organischen Lösungsmitteln zeigt¹⁾)

Die im Vorangehenden beschriebenen Beispiele deuten auf eine Vergrößerung des Dispersitätsgrades bei Verdünnung. Es sei nun auf Fälle verwiesen, in denen umgekehrt ein vorwiegend molekular- und iondisperses System durch Verdünnung kolloid und evtl. grob dispers werden kann. Derartige Beispiele haben wir bei der Entstehung z. B. kolloider Hydroxyde durch zunehmende Hydrolyse bei wachsender Verdünnung oder höherer Temperatur. In bezug auf das Verhalten der Absorption ist gerade das bekannteste Beispiel Eisenchlorid—Eisenhydroxyd + HCl von B. E. Moore²⁾) ziemlich eingehend untersucht worden. Vorausgeschickt sei, daß die hydrolytische Entstehung des kolloiden Eisenhydroxyds bei Verdünnung oder Erhitzen Zeit braucht. Sehr demonstrativ kann dies veranschaulicht werden durch plotzliche Verdünnung etwa von 1 ccm einer $1/10$ norm. Eisenchloridlösung auf ein Liter, die unmittelbar nach dem Vermischen betrachtete Lösung ist so gut wie farblos, wird aber bald gelbrot bis braunrot³⁾). Es ist nun von Interesse, sich die Absorptionsverhältnisse vor, während und nach Beendigung der hydrolytischen Kolloidbildung zu vergegenwärtigen. Folgende Tab. 45 gibt eine derartige Auswahl von Zahlen nach B. E. Moore. Bemerkt sei, daß der Autor nicht die allgemeine Absorption, sondern ihre reziproke Größe, die Durchsichtigkeit (Transparenz) bestimmte.

Aus Abschnitt I in vorstehender Tabelle geht zunächst hervor, daß unmittelbar nach der Verdünnung die entstehenden Lösungen schwächer absorbieren als dem Lambert-Beerschen Gesetz entspricht. Und zwar werden die Abweichungen um so stärker, je verdünnter die Lösungen sind (vgl. Spalte A und B). Die Erklärung ist nach H. M. Goodwin (l. c.) die folgende: Unmittelbar nach Verdünnung tritt zunächst folgende Spaltung auf:



¹⁾ Siehe z. B. die Arbeiten von E. Thiele, Z. f. physik. Chem. 16, 147 (1895), P. Waentig, ibid. 68, 513 (1909) usw.

²⁾ B. E. Moore, Physical Review 12, 151 (1901).

³⁾ Über parallele Änderungen der Leitfähigkeit siehe H. M. Goodwin, Z. f. physik. Chem. 21, 1 (1896), auch Antoni und Giglio, Gazz. chim. 25, 1 (1895).

Tab 45

Anderung der Durchsichtigkeit von Eisenchlorid-
lösungen bei der hydrolytischen Bildung von kolloi-
dem Eisenhydroxyd durch Verdünnen (nach
B E Moore)

I Durchsichtigkeit unmittelbar nach der Verdünnung

| λ geprüfte Wellenlänge | Durchsichtigkeit | | | |
|--------------------------------------|--|--|---|--|
| | A | | B | |
| | $\left\{ \begin{array}{l} d=0.0032 \text{ cm} \\ c=0.8 \text{ norm} \end{array} \right.$ | $\left\{ \begin{array}{l} d=4 \text{ cm} \\ c=0.0008 \text{ norm} \end{array} \right.$ | $\left\{ \begin{array}{l} d=0.0032 \text{ cm} \\ c=0.24 \text{ norm} \end{array} \right.$ | $\left\{ \begin{array}{l} d=4 \text{ cm} \\ c=0.0002 \text{ norm} \end{array} \right.$ |
| 5750 | 99.3 | 100 | 100 | 100 |
| 5500 | 97.9 | 99.1 | 100 | 100 |
| 5250 | 95.8 | 97.9 | 99.1 | 100 |
| 5000 | 92.9 | 94.8 | 97.2 | 100 |
| 4750 | 87.4 | 90.9 | 95.7 | 98.9 |
| 4500 | 70 | 80.9 | 84 | 94.5 |
| 4375 | 10.9 | 80.5 | 51 | 90 |
| 4250 | — | 70.5 | — | 83.5 |
| 4125 | — | 57.5 | — | — |
| 4000 | — | 24 | — | 61 |

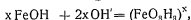
II Änderung der Durchsichtigkeit während der Kolloidbildung
bei $\lambda = 5000$

| Zeit | Durchsichtigkeit | | |
|-------|-------------------------|-------------|-------------|
| | bei den Konzentrationen | | |
| | 0.0012 norm | 0.0016 norm | 0.0024 norm |
| 2' | 97 | 95.7 | 94.6 |
| 4 | 96.5 | 95.3 | 94.5 |
| 8 | 94.8 | 94.8 | 94.3 |
| 14 | — | 94.1 | — |
| 12 | 92.2 | — | — |
| 20 | 89.8 | 93.1 | 94 |
| 30 | 84.8 | 91.2 | — |
| 40 | 80 | 89.7 | 93 |
| 1h | 71 | 84.8 | 91.8 |
| 1h 20 | 64.5 | 78.2 | 89.5 |
| 1h 40 | 59.1 | 70.8 | 86.5 |
| 2h | 54.9 | 63.8 | 81.9 |
| 2h 40 | 48.3 | 57 | 71.8 |
| 3h | — | 46 | 66.8 |
| 3h 20 | — | 43 | 61 |

III Durchsichtigkeit nach vollendeter Kolloidbildung

| λ geprüfte Wellenlänge | Durchsichtigkeit bei den Konzentrationen | |
|-----------------------------------|---|-----------------|
| | A = 0 0024 norm | B = 0 0008 norm |
| 7000 | 85 5 | 93 2 |
| 6500 | 80 9 | 91 6 |
| 6000 | 73 1 | 87 6 |
| 5750 | 56 | 79 6 |
| 5500 | 37 | 65 9 |
| 5250 | 16 9 | 47 8 |
| 5000 | 5 2 | 32 5 |
| 4750 | — | 18 3 |
| 4500 | — | 9 |

Das Ion FeOH^+ muß dabei farblos oder bedeutend weniger stark gefärbt sein als z. B. Fe^{3+} , es wäre dies also der oben auf S. 334 angegebene Fall. Dann schreitet die Hydrolyse weiter fort, d. h. es bildet sich das farbkraftige Ion FeO_3H_3 nach der Gleichung



resp. wenn noch undissoziiertes FeCl_3 anwesend ist (FeCl_3) (FeO_3H_3) usw.¹⁾ Letzteres Reaktionsprodukt ist aber das kolloide Eisenhydroxyd, welches bekanntlich eine außerordentlich starke Färbung resp. Absorption besitzt. Wie Abschn. II der Tabelle zeigt, wird die Lichtschwächung um so stärker, je größer die Konzentration ist, je mehr oder je größere Komplexe von Eisenhydroxyd gebildet werden. Endlich zeigt Abschn. III die Absorptionsverhältnisse in den fertig gebildeten kolloiden Lösungen. Es zeigt sich, daß die Absorption der Kolloide außerordentlich viel stärker ist als die des noch nicht hydrolysierten Systems, wie aus dem Vergleich der Durchsichtigkeitswerte bei allen Wellenlängen hervorgeht (die Lösungen A resp. B enthalten in Abschn. I und III dieselbe Menge Eisen). Außerdem ist, wie hier nur nebenbei bemerkt sei, der sichtbare Teil

¹⁾ Siehe z. B. Magnin de la Source, Compt. rend. 90, 1352, A. Sabanejew, Journ. russ. phys.-chem. Ges. 1889, 515, Ref. Koll.-Zeitschr. 1, 87 (1906), G. Malfitano, Koll. Beitr. 2, 142 (1910), J. Duclaux, Koll.-Zeitschr. 7, 77 (1910) usw.

des Spektrums beträchtlich zusammengezogen, verglichen mit dem des Systems im Anfangszustande. Beim Kolloid hört die Sichtbarkeit schon bei viel größeren Wellenlängen auf.

7 Absolute Absorptionswerte in Kolloiden, Farbkraft, analytische Verwendung von Kolloidfarbungen

Reduziert man Absorptionsmessungen auf die Einheit von Schichtdicke und Konzentration (z. B. auf 1 cm und 1 % oder auf molare Konzentrationen) so erhält man den spezifischen

Absorptionskoeffizienten $A_0 = \log \frac{I_0}{I}$, wobei wieder die oben bezeichneten Größen angewandt worden sind. Dieser spezifische Absorptionskoeffizient gibt ein Maß für die individuelle Durchsichtigkeit einer Lösung, ist letztere gefärbt, so ist ihre Farbkraft um so größer, je höher der Wert des spezifischen Absorptionskoeffizienten ist.

Es ist nun für viele, insbesondere suspensioide Kolloide geradezu charakteristisch, daß der Wert ihres spezifischen Absorptionskoeffizienten außerordentlich groß ist, in a W, daß Kolloide außerordentlich farbkraftig sind. Beobachtungen über die abnorme Farbkraft von Kolloiden sind schon sehr frühzeitig angestellt worden. Bereits B. J. Richter¹⁾ (1802) spricht sich darüber aus, daß „die farbende Kraft dieses so fein zerteilten Goldes sehr groß ist“. Dann hat u. a. H. Schulze²⁾ (1882 und 1883) auf die überaus große Farbkraft von Arsen- und Antimontrisulfidsolen hingewiesen. Ein Teil Arsentrisulfid in 100 000 Teilen zeigt im Literkolben noch „unverkennbar“ eine lichtgelbe Farbe, und beim Antimontrisulfid sol ist die entsprechende Empfindlichkeit gar 1 100 000. Was die reziproke Erscheinung, das Undurchsichtigwerden bei gewissen Schichtdicken anbelangt, so gibt schon R. Schneider³⁾ für das „Tingierungsvermögen“ von kolloidem Wismut an, daß eine Lösung 1 1000 noch dunkelrotbraun resp. „Portwein-artig“ wäre. Silberhydrosol ist nach A. J. Prange⁴⁾ bereits in einer Schicht von

¹⁾ Siehe Willh. Ostwald, Koll.-Zeitschr. 4, 11 (1908).

²⁾ H. Schulze, Journ. f. prakt. Chem. (2) 25, 431 (1882), 27, 320 (1883).

³⁾ R. Schneider, Liebigs Ann. (2) 88, 45 (1853).

⁴⁾ A. J. Prange, Rec. Trav. chim. Pays-Bas 9, 121 (1890).

1 cm bei einer Konzentration von 0,07% völlig undurchsichtig, und kolloides Silber in Äthylalkohol (Organosol) ist nach E. A. Schneider¹⁾ bei einer Konzentration von 0,1746% Silber schon in 2 mm dicken Schichten undurchsichtig.

Bei dieser außerordentlich hohen Farbkraft namentlich suspensor der Kolloide erscheint es plausibel, daß manche analytische Methoden speziell zur qualitativen Erkennung minimaler Stoffmengen darauf beruhen, das gesuchte Metall in seinen kolloiden Zustand zu versetzen, um es auf diese Weise erkennbar zu machen. Bei dem kolloidchemischen Nachweis von Metallspuren handelt es sich daher um geeignete Leitung von Reduktionsreaktionen zu kolloiden Endprodukten. Um die Empfindlichkeit dieser Farbreaktionen zu demonstrieren, seien aus den eingehenden und systematischen Arbeiten von J. Donau²⁾ die in Tab. 46 enthaltenen Zahlenbeispiele angeführt. Es handelt sich dabei um Reduktionen von Metallsalzen zu kolloiden Endprodukten einmal in geschmolzenen Salzen (Borax- und Phosphorsalzperle), andererseits durch organische Reduktionsmittel, zur Erkennung geringfügigster Färbungen wird das Mikroskop gebraucht (mikrochemische Methoden).

Wie ersichtlich gehören die kolloidchemischen Methoden zu den allerempfindlichsten, ja beim Gold und Platin übertreffen sie hierin sogar die Spektralanalyse. Ähnlich empfindlich, in manchen Fällen sogar noch empfindlicher sind die Reaktionen, die zu kolloiden resp. hochdispersen Verbindungen (Sulfiden, Cyaniden usw.) führen, wie z. B. die bekannte Berlinerblau-Reaktion zeigt. Von J. Donau sind speziell solche Sulfidfällungen mit Faden (Schießbaumwolle) vorgenommen worden, die mit Schwefelnatrium und Zinksulfat vorher imprägniert worden waren. Die bei der Sulfurierung entstandene Kolloidfärbung wurde wieder mikroskopisch untersucht und auf ihre Empfindlichkeit hin bestimmt. In folgender Tabelle 47 finden sich einige Beispiele.

¹⁾ E. A. Schneider, Ber. d. d. chem. Ges. 25, 1164 (1892).

²⁾ J. Donau (z. T. mit F. Emich), Ber. k. k. Akad. Mathem. naturw. Kl. 113, 180, 541 (1904), 14, 1169 (1905), Lieben-Festschrift, 651 (1906), Koll.-Zeitschr. 2, 273 (1908), Monatshefte f. Chem. 25, 545, 913 (1904), ferner Autorefer. in Koll.-Zeitschr. 3, 184ff. (1908).

Tab 46
Analytischer Nachweis von Metallspuren durch
Reduktion zu farbigen kolloiden Systemen
(nach J Donau)

| Metall | Methode | Letzte nachweisbare Menge in Milliontel Milligramm (0 000 000 000 gr) |
|--------|---|--|
| Gold | Mikrochemisch durch Zinnchlorür (nach Behrens) | 2000 |
| | Makroskopisch durch Färbung der Filterasche (nach Döring) | 250 |
| | Makrochemisch im Reagensglas durch Erzeugung von Goldpurpur (nach Carnot) | 250 |
| | Spektralanalytisch | 130 |
| | Durch kolloide Färbung der Phosphorsalzperle (nach J Donau) | 30 |
| | Idem, Boraxperle (J Donau) | 25 |
| | Mikrochemisch durch kolloide Färbung der Seidenfaser (J Donau) | 2 |
| Silber | Makrochemisch als Chlorsilber | 1000 |
| | Kolloidchemisch durch Färbung der Phosphorsalzperle (J Donau) | 200 |
| | Idem, Boraxperle (J Donau) | 180 |
| | Mikrochemisch als Chlorsilber (Behrens) | 100 |
| | Spektralanalytisch | 50 |
| Platin | Makrochemisch (Färbung durch Jodkalium) | 250 |
| | Spektralanalytisch | 130 |
| | Kolloidchemisch durch Färbung der Phosphorsalzperle (J Donau) | 80 |
| | Idem, Borax (J Donau) | 50 |
| | Mikrochemisch als Thallochlorplatinat (Behrens) | 5 |

Auch hier zeigt sich in allen Fällen eine ganz außerordentliche Empfindlichkeit, die in der Regel die bekannten mikrochemischen Methoden von H Behrens weit übertrifft

Ferner sind auch von The Svedberg¹⁾ systematische quantitative Bestimmungen über die Farbkraft von Hydrosol-

¹⁾ The Svedberg, Koll.-Zeitschr 4, 168 (1909)

Tab 47

Analytischer Nachweis von Metallspuren durch Bildung kolloider Sulfidniederschläge usw. auf der Faser (nach J. Donau)

| M e t a l l | Letzte nachweisbare Menge in Milliontel Milligramm | |
|---|--|---------------------------------|
| | Kolloidchemisch durch Fadenfärbung (J. Donau) | Mikrochemisch (nach H. Behrens) |
| Arsen | 10 | 35 |
| Antimon | 1 | 80 |
| Gold (+ nachträgliche Reduktion z. koll. Metall) | 3 | 2000 |
| Kupfer (+ Umwandlung in die Ferrocyanverbindung) | 8 | 30 |
| Silber (+ Reduktion z. koll. Met.) | 5 | 100 |
| Quecksilber | 5 | 40 |
| Blei (+ Umwandlung in Chromat) | 8 | 30 |
| Wismut (+ Umwandl. in Chromat und Red. z. koll. Metall) | 8 | 130 |
| Kadmium (Räucherung in NH_4SH) | 6 | 10 |
| Eisen (Räucherung in NH_4SH + Berlinerblaureaktion) | 8 | 70 |
| Kobalt (Räucherung in NH_4SH) | 0.3 | 20 |
| Nickel (idem) | 0.3 | 8 |

len veröffentlicht worden. Dieser Autor definiert die genannte Größe als $\frac{1}{\lim k}$, wobei $\lim k$ derjenige Wert der Beer'schen Konstante $k = d \cdot c$ (d = Schichtdicke, c = Konzentration) ist, der bei einer Schichtdicke von maximal 2 Metern und entsprechend möglichst kleiner Konzentration gerade noch bestimmt werden konnte, $\lim k$ ist dann direkt proportional der kleinsten Konzentration, die eine 2-Meterschicht gerade noch färbt, $\frac{1}{\lim k}$ dementsprechend proportional der größten farbenden Verdünnung oder der „Farbkraft“¹⁾ Fol-

¹⁾ Zur experimentellen Bestimmung der „Farbkraft“ sei noch bemerkt, daß man statt der Zweimeterrohre von Svedberg offenbar auch ein kürzeres Gefäß verwenden konnte, in welchem das Licht durch Spiegelung, z. B. durch totale Reflexion an geeignet gestellten Glasplatten usw., in gebrochenem Wege eine größere Schicht-

gende Tabelle 48 enthält die Zusammenfassung der Svedbergschen Bestimmungen über die Farbkraft verschiedener disperse Systeme

Tab 48

Farbende Kraft von ion-, molekular- und kolloid-dispersen Phasen (nach The Svedberg)

| Natur der dispersen Phase | $\frac{1}{\text{lim } k}$ |
|--|---------------------------|
| Cu = Ion | 1 · 10 ² |
| Fe = Ion | 2 · 10 ² |
| Au = Ion | 5 · 10 ³ |
| Fe(SCN) ₃ = Molekül | 1,5 · 10 ⁴ |
| Fuchsin = Molekül | 5 · 10 ⁴ |
| Fe ₂ O ₃ = Kolloid | 5 · 10 ⁴ |
| As ₂ S ₃ = Kolloid | 1 · 10 ⁵ |
| Au = Kolloid | 2 · 10 ⁶ |

Schließlich sei noch kurz auf die enorme Farbkraft hingewiesen, welche die merkwürdigen blau usw. gefärbten Lösungen von Alkalimetallen in flüssigem Ammoniak aufweisen. Es lassen sich eine ganze Anzahl von Gesichtspunkten hervorheben, die auf den kolloiden Charakter dieser Lösungen namentlich bei hohen Konzentrationen und niedrigen Temperaturen schließen lassen¹⁾, so daß hier vielleicht auch ein Beispiel der ungewöhnlichen Farbkraft von Stoffen gerade in kolloidem Zustande vorliegt. Was den Wert der Absorptionskonstante anbelangt, so sei nur erwähnt, daß schon N. Seely 1870 feststellte, daß z. B. das in flüssigem NH₄ gelöste Na stärker färbt als Anilinblau in Wasser.

Wie ersichtlich, könnte auf diese Weise die experimentell zugängliche maximale Schichtdicke erheblich vergrößert werden. Sodann kann in gleicher und vermutlich experimentell noch bequemerer Weise statt der kleinsten färbenden Konzentration (bei maximaler Schichtdicke) auch die kleinste Konzentration der Farbkraft bestimmt werden, welche bei minimaler Schichtdicke (also z. B. in einem sehr spitzwinkligen Hohlprisma) völlige Absorption oder „Undurchsichtigkeit“ bewirkt. Letztere Versuche entsprechen offenbar den qualitativen Angaben von R. Schneider und A. J. Prange (s. o.), erstere Methoden den entsprechenden Angaben von H. Schulze usw.

¹⁾ Siehe W. Ostwald, Koll. Beih. 2, 437 ff. (1911).

8 Einfluß des Dispersitätsgrades auf die Farbkraft kolloider Lösungen

Aus der vorstehenden Tabelle nach The Svedberg ergibt sich nun beim Vergleich der Farbkraft verschieden disperser Phasen das interessante Resultat, daß kolloide Phasen häufig starker absorbieren als molekular- und iondisperse Systeme. Im speziellen zeigt sich, daß z. B. kolloides Gold starker absorbiert als Goldion, es erscheint weiterhin einleuchtend und ergibt sich sofort aus dem Augenschein, daß eine grobere z. B. geflockte Goldsuspension desselben Gehaltes wiederum weniger stark gefärbt ist als kolloides Gold. Die Farbkraft ein und desselben chemischen Stoffes erreicht in a W. bei mittleren z. B. kolloiden Dispersitätswerten ein Maximum, um sowohl bei höheren als auch bei niedrigeren Dispersitätswerten wieder abzunehmen. Von The Svedberg¹⁾ ist dies Verhalten in mehreren interessanten Arbeiten eingehend studiert worden. Von seinen Resultaten seien die folgenden angeführt:

Um zunächst Sole von stetig variierendem Dispersitätsgrade herzustellen, wandte The Svedberg eine teilweise schon den älteren Kolloidforschern bekannte Regel an, gemäß welcher bei der Entstehung kolloider Lösungen als besonderer Formen von Niederschlägen (z. B. bei der Reduktion von Metallsalzlösungen) die entstehenden Systeme um so höher dispers sind, je verdünnter die Ausgangslösungen gewählt werden. Näheres über dies Gesetz, das in wesentlich erweiterter Form zuerst von P. P. von Weimarn (1906) ausgesprochen wurde, ist in den Lehrbüchern der Kolloidchemie einzusehen. Für den vorliegenden Zweck genügt die Feststellung, daß von The Svedberg die Anwendbarkeit der genannten Regel für die von ihm benutzten Systeme direkt durch ultramikroskopische Teilchenbestimmung erwiesen wurde.

Reduzierte The Svedberg nun z. B. Goldchlorid verschiedener Konzentration mit Hydrazinchlorhydrat, so erhielt er die in Tab. 49 wiedergegebenen Absorptionsresultate

¹⁾ The Svedberg, l. c., ferner Koll.-Zeitschr. 4, 168 (1909), 5, 318 (1909), Z. f. physik. Chem. 65, 624 (1909), 66, 752 (1909), 67, 105, 249 (1909), (m. N. Pihlblad) 74, 513 (1910).

Tab 49
Abhängigkeit der Farbkraft von Goldsolen vom Dispersitätsgrade
(nach Versuchen von The Svedberg)

| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 |
|---|---------------------------|--------------------|--------------------|--|---|------------------|
| Goldkonzentration des Reduktionsgemisches | Beobachtungskonzentration | Schichtdicke in cm | $\lambda m \kappa$ | $\frac{1}{\lambda m \kappa} (\lambda 10^3)$ = Farbkraft | Teilchengröße (ultramikroskop geschätzt) | Farbe der Lösung |
| 5 10-3 | 5 10-4 norm | 1 | 5 10-4 | 2 | 343 μ | Blaugrau |
| 21 10-3 | 2 10-4 | 1 | 2 10-4 | 5 | — | Blau |
| 1 10-3 | 13 10-5 | 1 | 13 10-5 | 77 | — | Blau |
| 75 10-4 | 5 10-6 | 1 | 5 10-6 | 200 | 37 | Fuchsinrot |
| 6 10-4 | 4 10-6 | 1 | 4 10-6 | 250 | — | " |
| 33 10-4 | 5 10-6 | 1 | 5 10-6 | 200 | 20 | " |
| 17 10-4 | 8 10-6 | 1 | 8 10-6 | 125 | — | " |
| 1 10-4 | 1 10-5 | 1 | 1 10-5 | 100 | (> 13) | " |
| 2 10-5 | 2 10-5 | 1 | 2 10-5 | 50 | kontinuierlich zunehmender Dispersitätsgrad | " |
| 15 10-6 | 3 10-7 | 200 | 6 10-5 | 17 | noch kleiner | " |
| 7 10-7 | 2 10-7 | 200 | 4 10-5 | 25 | — | " |
| 15 10-7 | 15 10-7 | 200 | — | — | — | nicht erkennbar |

Es zeigt sich also ein ausgesprochenes Maximum etwa bei den Reduktionskonzentrationen $7,5 \cdot 10^{-4}$ — $3,3 \cdot 10^{-4}$ oder bei einer Variation der Teilchengröße zwischen 37 und $38 \mu\mu$. Das hiermit umgrenzte Dispersitätsgebiet kann als typisch für Kolloide, speziell für Metallsole gelten. Eine graphische Darstellung dieses Verhaltens geben Fig. 86 und Fig. 87¹⁾.

Von besonderem Interesse erscheint die Tatsache, daß die Farbkraft des kolloiden Golds bei sehr hohen Dispersitätswerten wieder abnimmt, und sich damit dem Verhalten des Goldions nähert. Denn für die Farbkraft des letzteren fand The Svedberg, wie aus Tab. 48 hervorgeht, für $\frac{1}{\lim k}$ nur einen Wert von $5 \cdot 10^{-3}$ (statt $250 \cdot 10^{-3}$ beim farbkraftigsten Goldsol). In folgender Tab. 50, sowie in Fig. 88 ist das

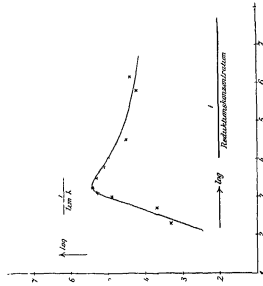
Tab. 50
Abhängigkeit der Farbkraft hochdisperser Goldsole vom Dispersitätsgrad (nach The Svedberg)

| ↑zunehmender Dispersitätsgrad | Reduktionskonzentration | Beobachtungskonzentration | Schichtdicke in cm | $\lim k =$ rezipr. Farbkraft | Farbe der Lösung |
|-------------------------------|-------------------------|---------------------------|--------------------|---------------------------------|--------------------------------------|
| | $1 \cdot 10^{-3}$ norm | $2 \cdot 10^{-5}$ norm | 1 | $2 \cdot 10^{-5}$ | braun, n. längerem Stehen blau |
| | $3,3 \cdot 10^{-4}$ | $6 \cdot 10^{-6}$ | 1 | $6 \cdot 10^{-6}$ | rubinrot |
| | $7,5 \cdot 10^{-5}$ | $1,9 \cdot 10^{-5}$ | 1 | $1,9 \cdot 10^{-5}$ | gelbrot, n. längerem Stehen rubinrot |
| | $1 \cdot 10^{-5}$ | $1,25 \cdot 10^{-7}$ | 200 | $2,5 \cdot 10^{-5}$ | gelbrot |
| | $5 \cdot 10^{-6}$ | $5 \cdot 10^{-7}$ | 200 | $1 \cdot 10^{-4}$ | rotgelb |
| | $5 \cdot 10^{-6}$ | $5 \cdot 10^{-7}$ | 200 | $1 \cdot 10^{-4}$ | rotgelb |
| | $1 \cdot 10^{-6}$ | $2,5 \cdot 10^{-7}$ | 200 | $5 \cdot 10^{-5}$ | rotgelb |
| | | | | | |
| | | | | | |

Verhalten dieser interessanten Übergangssysteme zu molekular- und iondispersen Lösungen nochmals eingehend, und zwar an Goldsolen studiert worden, die mit atherischer

¹⁾ The Svedberg benutzt bei seinen graphischen Darstellungen die abgeleiteten Größen $\log \frac{1}{\lim k}$ und $\log \frac{1}{\text{Reduktionskonzentr.}}$. Der größeren Anschaulichkeit halber ist in Fig. 87 auch eine bildliche Darstellung der direkt gemessenen Größen gegeben worden, wie sie sich in Tab. 49 finden, Spalte 5 ist dabei neu berechnet worden.

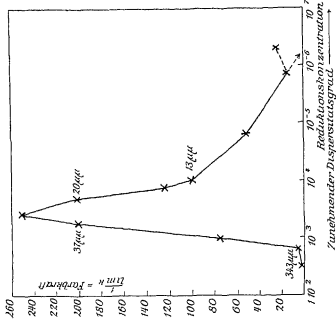
Fig 86



Abhängigkeit der Farbkraft von Goldsolen vom Dispersitätsgrade (nach The Svedberg)

Kolloides Gebiet. Dispersitätsgrad nimmt zu in beiden Figuren von links nach rechts

Fig 87



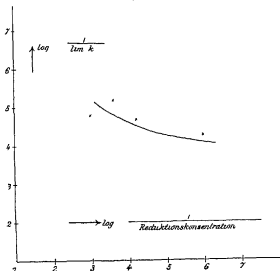
Abhängigkeit der Farbkraft von Goldhydrosolen von ihrem Dispersitätsgrade (nach Versuchen von The Svedberg)

Kolloides Gebiet. Dispersitätsgrad nimmt zu in beiden Figuren von links nach rechts

Phosphorlösung reduziert worden waren. Als besonders wichtig ist zu betonen, daß diese Sole sämtlich unter dem Ultramikroskop keine Einzelteilchen mehr zeigten, d. h. Teilchen enthielten, die (wenigstens in frischem Zustande) kleiner als ca. $5 \mu\mu$ waren.

Man erkennt (siehe spez. Fig. 88), daß innerhalb der ziemlich großen Versuchsfehler auch in dieser speziellen Versuchsserie die Farbkraft wieder abnimmt mit steigendem Dispersitätsgrade¹⁾

Fig. 88



Abhängigkeit der Farbkraft hochdisperser Goldsole vom Dispersitätsgrad (nach The Svedberg)

Übergangsgebiet zwischen kolloiden und molekulardispersen Systemen

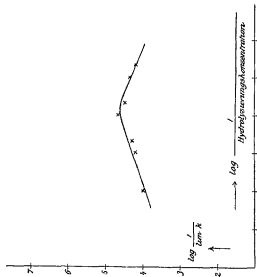
(Teilchengröße kleiner als ca. $10 \mu\mu$)

Es ist besonders wichtig, daß nicht nur Goldsole, sondern z. B. auch Eisenhydroxyd- und Arsentrifidsole, die in analoger Weise untersucht wurden, das gleiche Resultat ergaben²⁾ auch hier trat bei mittleren Dispersitätswerten ein Maximum der Farbkraft auf. Die folgenden Tabellen 51 und 52, sowie Fig. 89 und 90 enthalten die Resultate

¹⁾ Weitere, analoge Resultate ergebende Versuche an Goldsolen müssen in den zitierten Arbeiten von The Svedberg eingesehen werden

²⁾ Siehe hierzu auch den folgenden Paragraphen

Fig 89



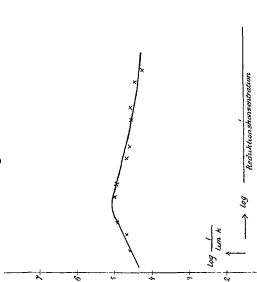
Eisenhydroxydsol

Abhängigkeit der Farbkraft vom Dispersitätsgrad bei Eisenhydroxyd- und Arsentrisulfidsolen
(nach The Svedberg)

Arsentrisulfidsol

Gleichsinnig mit der reziproken Hydrolysegrad- resp. Reduktionskonzentration nimmt der Dispersitätsgrad zu
(von links nach rechts)

Fig 90



Tab 51

Einfluß des Dispersitätsgrades auf die Farbkraft
von Eisenhydroxydsolen (nach The Svedberg)

| Konzentration des Eisenhydroxyds | Beobachtungs- konzentration | Schichthöhe in cm | $\lim k =$ rezipr. Farbkraft | Farbe der Lösung |
|--|--------------------------------|----------------------|---------------------------------|----------------------|
| 10 ⁻³ | 1 · 10 ⁻⁴ | 1 | 1 · 10 ⁻⁴ | braunrot |
| 10 ⁻⁴ | 3 · 10 ⁻⁷ | 200 | 6 · 10 ⁻⁵ | " |
| 10 ⁻⁵ | 25 · 10 ⁻⁷ | 200 | 5 · 10 ⁻⁵ | " |
| 10 ⁻⁵ | 1 · 10 ⁻⁷ | 200 | 2 · 10 ⁻⁵ | " |
| 10 ⁻⁶ | 15 · 10 ⁻⁷ | 200 | 3 · 10 ⁻⁵ | " |
| 10 ⁻⁶ | 14 · 10 ⁻⁷ | 200 | 28 · 10 ⁻⁵ | " |
| 10 ⁻⁶ | 2 · 10 ⁻⁷ | 200 | 4 · 10 ⁻⁵ | " |
| 10 ⁻⁷ | 25 · 10 ⁻⁷ | 200 | 5 · 10 ⁻⁵ | " |
| 10 ⁻⁷ | 1 · 10 ⁻⁷ | 200 | — | nicht mehr erkennbar |

Tab 52

Einfluß des Dispersitätsgrades auf die Farbkraft
von Arsentrisulfidsol (nach The Svedberg)

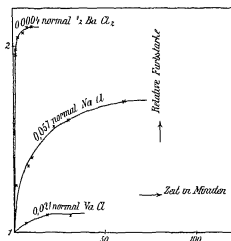
| Konzentration er As ₂ O ₃ | Beobachtungs- konzentration | Schichthöhe in cm | $\lim k =$ rezipr. Farbkraft | Farbe der Lösung |
|--|--------------------------------|----------------------|---------------------------------|----------------------|
| 10 ⁻² norm | 25 · 10 ⁻⁵ | 1 | 25 · 10 ⁻⁵ | gelb |
| 10 ⁻² | 22 · 10 ⁻⁵ | 1 | 22 · 10 ⁻⁵ | " |
| 10 ⁻³ | 13 · 10 ⁻⁵ | 1 | 13 · 10 ⁻⁵ | " |
| 10 ⁻³ | 1 · 10 ⁻⁵ | 1 | 1 · 10 ⁻⁵ | " |
| 10 ⁻⁴ | 13 · 10 ⁻⁵ | 1 | 13 · 10 ⁻⁵ | " |
| 10 ⁻⁴ | 2 · 10 ⁻⁵ | 1 | 2 · 10 ⁻⁵ | " |
| 10 ⁻⁵ | 25 · 10 ⁻⁵ | 1 | 25 · 10 ⁻⁵ | " |
| 10 ⁻⁵ | 15 · 10 ⁻⁷ | 200 | 3 · 10 ⁻⁵ | " |
| 10 ⁻⁶ | 1,3 · 10 ⁻⁷ | 200 | 26 · 10 ⁻⁵ | " |
| 10 ⁻⁶ | 2 · 10 ⁻⁷ | 200 | 4 · 10 ⁻⁵ | " |
| 10 ⁻⁷ | 3 · 10 ⁻⁷ | 200 | 6 · 10 ⁻⁵ | " |
| 10 ⁻⁷ | 1 · 10 ⁻⁷ | 200 | — | nicht mehr erkennbar |

9 Einfluß von Zusätzen usw. auf die Farbkraft kolloider Lösungen

Um den Einfluß des Dispersitätsgrades auf die Farbkraft möglichst an ein und demselben Hydrosol zu bestimmen, benutzte The Svedberg (I c) die Wirkung von Zusätzen speziell Elektrolyten. Diese Wirkung besteht bekanntlich bei größeren Konzentra-

tionen der Zusätze in der Koagulation der kolloiden Phase, d. h. in der Verringerung ihres Dispersitätsgrades bis auf mikro- und makroskopische Werte. Dagegen bewirken kleinere Zusätze häufig nur ein sehr allmähliches Anwachsen der Teilchen, so daß erst nach längerer Zeit, falls überhaupt, Ausfällung eintritt. The Svedberg beobachtete nun die Variation der Farbstarke während dieses Prozesses, der also mit einer kontinuierlichen Verringerung des Dispersitätsgrades einherging, und fand folgende Resultate

Fig. 91



Zeitliche Zunahme der Farbkraft von Goldsolen im Vorstadium der Koagulation (nach The Svedberg)

Bei Zusatz von koagulierenden Stoffen z. B. Salzen in Konzentrationen, die unterhalb der zur grobdispersen Ausfällung nötigen Werte lagen, nahm mit der Zeit die Farbkraft bedeutend zu entsprechend einer kontinuierlichen Kondensation oder Verringerung des Dispersitätsgrades. Es handelt sich in a. W. um ein zeitliches Durchlaufen der rechten Kurvenhälfte in den vorangehenden Figuren (86–90) von rechts nach links, d. h. von sehr hochdispersen Anfangssystemen an. Tatsächlich besaßen auch die von The Svedberg benutzten Goldsole eine ultramikroskopisch geschätzte Teilchengröße von ca. 2–6 $\mu\mu$, oder aber

waren noch hoher dispers Tab 53 und Fig 91 enthalten einige dieser Messungen¹⁾

Tab 53
Einfluß von Zusätzen auf die Farbstärke von Gold-
hydrosolen (nach The Svedberg)

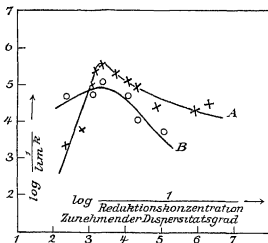
| Zusatz | Zeit nach dem Zusatz | Farbkraft in mm Schichtdicke der ursprünglichen Lösung | Relative Farbkraft |
|--|----------------------|--|--------------------|
| 1 021 Mol NaCl | 0 | 20 0 | 1 00 |
| | 6 | 21 0 | 1 05 |
| | 10 | 21 7 | 1 09 |
| | 31 | 21 7 | 1 05 |
| 0 057 Mol NaCl | 0 | 20 0 | 1 00 |
| | 1 | 25 0 | 1 25 |
| | 8 | 27 0 | 1 35 |
| | 10 | 28 0 | 1 40 |
| | 22 | 30 5 | 1 57 |
| | 20 | 32 0 | 1 60 |
| | 60 | 34 0 | 1 70 |
| | 65 | hier erfolgte Farbenumschlag nach Blau | |
| | | | |
| 0 005 Mol $\frac{1}{2}$ BaCl ₂ | 0 | 20 0 | 1 00 |
| | 2 | 39 0 | 1 95 |
| | 3 | hier erfolgte Farbenumschlag nach Blau | |
| 0 002 Mol $\frac{1}{2}$ BaCl ₂ | 0 | 20 0 | 1 00 |
| | 1 | 36 0 | 1 95 |
| | 2 | hier erfolgte Farbenumschlag nach Blau | |
| 0 0004 Mol $\frac{1}{2}$ BaCl ₂ | 0 | 20 0 | 1 00 |
| | 1 | 39 0 | 1 95 |
| | 1 $\frac{1}{2}$ | 39 5 | 1 98 |
| | 2 $\frac{1}{2}$ | 41 0 | 2 05 |
| | 5 | 41 5 | 2 07 |
| | 7 $\frac{1}{2}$ | 42 0 | 2 10 |
| | 10 | 42 0 | 2 10 |
| | 15 | hier erfolgte Farbenumschlag nach Blau | |
| | | | |
| 25% Harnstoff | 0 | 20 0 | 1 00 |
| | 2 | 20 0 | 1 00 |
| | 51 | 20 0 | 1 00 |

¹⁾ Über weitere derartige Messungen mit Berücksichtigung der Lage des Absorptionsmaximums (m a W der Wellenlänge des absorbierten Lichtes) siehe Kapitel 8

Aus der Tabelle und aus Fig 91 ist zu eisehen, daß das starker koagulierende zweierwertige $BaCl_2$ auch in kleineren Konzentrationen die Farbverstärkung hervorruft, feiner, daß der nicht koagulierende Hainstoff auch keine Variation der Farbstarke verursacht. Die Kurven sind außerordentlich regelmäßig und laden zu einer eingehenderen quantitativen Bestimmung und Berechnung ein¹⁾

Außer Variation der Reaktionskonzentration und Verwendung von kondensierenden Elektrolyten ist von The

Fig 92



A ohne Gelatine, B mit Gelatine

Abhängigkeit der Farbkraft von Goldsolen von ihrem Dispersitätsgrad (nach Versuchen von The Svedberg)

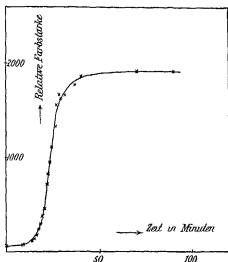
Svedberg (l c) noch ein drittes Mittel angewandt worden, um Sole stetig varrierenden Dispersitätsgrades studieren zu können. Es besteht in dem Zusatz von andern, aber emul-

¹⁾ Die Kurven scheinen die analoge Gestalt zu haben, wie die nach den Friedlanderschen Versuchen über die spontane Trübungszunahme von Kolophonumsuspensionen gezeichneten (siehe Fig 2 S 24). Auch bei den obigen Zahlen ergibt ein Berechnungsversuch nach der „monomolekularen“ Geschwindigkeitsgleichung $\frac{\log F - \log F_0}{t}$

= 4343k oder auch $\frac{\log F_1 - F}{t_2 - t_1}$, worin F, F_0, F_1 usw. die Farb-

soiden Kolloiden z. B. von Gelatine und Leim zu den Reaktionsgemischen. Wie aus den Lehrbüchern der Kolloidchemie zu ersehen ist, wirken diese Zusätze verlangsamernd auf die Kondensation der zunächst, etwa bei einem Reduktionsvorgang, gebildeten Moleküle zu groberen Komplexen. Es gelingt durch diese Herabsetzung der Bildungsgeschwindigkeit größerer Komplexe Dispersitätsstadien zu fixieren resp. wenigstens einer zeitweiligen Beobachtung zugänglich zu machen, die bei der Reaktion ohne Zusatz hierfür zu

Fig. 93



Zeitliche Zunahme der Farbstärke von hochdispersen Goldsolen bei Gelatinezusatz (nach The Svedberg)

schnell durchlaufen werden. Dies gilt insbesondere für die höchst dispersen Stadien, in denen anscheinend die Kondensationsgeschwindigkeit besonders groß ist.

Vergleicht man nun die Variationen der Farbkraft der aus den gleichen Reaktionsgemischen, aber mit oder ohne Gelatinezusatz hergestellten Goldsole, wie dies in Fig. 92

stärken, t usw. die Zeit bedeutet, mit der Zeit stark abfallende Konstanten. Dagegen scheint auch hier eine Exponentialfunktion $F = k_1 t^m$ Geltung zu haben (mit einem „Herausfallen“ der ersten Ablesung), wovon sich der Verfasser auf graphischem Wege überzeugt hat.

durch Eintragen beider Versuchsserien in ein Koordinatenfeld besonders gut ermöglicht wird, so ergeben sich eine ganze Reihe Unterschiede¹⁾ The Svedberg hebt besonders hervor, daß die Gelatinekurve nach Erreichung des Maximums „viel steiler abfällt, so daß z B für die Konzentrationsverdünnung $1 \cdot 10^{-3}$ die Größe $\frac{1}{\lim k}$ mit Gelatinezusatz den Wert $5 \cdot 10^{-3}$ und ohne denselben $5 \cdot 10^{-4}$ hat, d h bei gegebener Konzentrationsverdünnung ist die Farbstarke der gebildeten kolloidalen Goldlösung bei Zusatz von Schutzkolloid viel kleiner als in reinem Wasser Dies hat offenbar seinen Grund in einer verzögernden Einwirkung des Schutzkolloids auf die Kondensationsgeschwindigkeit der reduzierten Goldmoleküle“ (The Svedberg, l c)

Die nähere Überlegung, sowie die Betrachtung von Fig 92 zeigt nun, daß diese beiden von Svedberg hervor gehobenen Unterschiede nur bei Berücksichtigung des rechten Kurvenschenkels Geltung haben, nicht jedoch für die gesamten Kurven resp die linken Kurvenschenkel Vielmehr ergibt die Theorie, nach welcher ein Gelatinezusatz nur die Geschwindigkeit der Kondensation herabsetzt, und zwar bei allen Konzentrationen um den gleichen Bruchteil, daß die Gelatinekurven gestaltlich völlig identisch mit den „reinen“ Kurven sein mußten, nur verschoben nach den größeren Konzentrationen resp den kleineren Verdünnungen Tatsächlich wird aber auch dieser Schluß von den Svedbergschen Messungen wenigstens in erster Annäherung bestätigt Denn Kurve B ist im ganzen deutlich nach links, d h nach den höheren Konzentrationen resp geringeren Verdünnungen verschoben, und der Wert des Farbkraftmaximums liegt verhältnismäßig nur wenig tiefer bei der Kurve B als bei A Hierbei muß die große Schwierigkeit der Bestimmung absoluter Werte berücksichtigt werden, sowie weiterhin der einstweilige Mangel des experimentellen Beweises für die zweite theoretische Voraussetzung, gemäß welcher nämlich die Kondensationsgeschwindigkeit bei allen Konzentrationen genau um den gleichen Bruchteil herabgesetzt werden soll

¹⁾ Die genaueren Zahlen für diese Figur müssen in den zitierten Arbeiten eingesehen werden

Eine weitgehendere nochmalige Prüfung dieser Frage wäre also von Interesse.

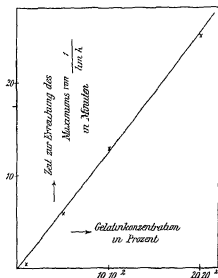
Offenbar eignen sich derartige verzögerte Kondensationsvorgänge besonders gut für die Beobachtung der zeitlichen Veränderung der Farbkraft mit dem Anwachsen der Teilchen während der Kolloidbildung. Aus den Versuchen von The Svedberg sei die in voranstehender Fig. 93 wiedergegebene Messungsreihe angeführt. Es handelt sich um ein Reduktionsgemisch mit einer Goldkonzentration von $1 \cdot 10^{-4} \frac{\text{Mol}}{\text{Liter}}$ und einer Reduktionskonzentration (Hydrazinchlorhydrat) von 0,002%, sowie einem Zusatz von 0,05% Gelatine. Die Kurve verläuft S-förmig, d. h. die Kondensationsgeschwindigkeit nimmt erst langsam zu, erreicht ein Maximum und nimmt wieder ab. Bei größeren Goldkonzentrationen und dementsprechend größerer absoluter Kondensationsgeschwindigkeit wird der erste ansteigende Teil der Kurve immer weniger ausgeprägt, so daß schließlich Kurven entstehen, welche völlig den in Fig. 91 reproduzierten (Kondensation mit Elektrolytzusatz) gleichen. Man könnte daher denken, daß auch für die Kondensationskurven ohne Gelatine, aber mit Elektrolytzusatz die S-förmige Gestalt allgemein charakteristisch wäre und z. B. bei sehr kleinen Elektrolytzusätzen zum Vorschein kommen würde.

Wie aus Fig. 93 ersichtlich, wird die Farbkraft nach einiger Zeit praktisch konstant. Es ergibt sich nach The Svedberg beim Vergleich der Zeiten bis zur Erreichung dieser maximalen Farbkraft bei verschiedenen Gelatinekonzentrationen eine annähernde Proportionalität zwischen Kondensationszeit und Gelatinekonzentration. Fig. 94 zeigt durch den geradlinigen Verlauf der Kurve das tatsächliche Vorhandensein dieser Beziehung.

Schließlich sei noch erwähnt, daß von The Svedberg und N. Pihlblad (1 c) auch noch andere Methoden angewandt wurden, um Solserien mit stetig variierendem Dispersitätsgrad herzustellen und auf ihre Farbkraft zu prüfen. Solche Methoden bestanden z. B. im Zusatz von K_2CO_3 und KOH , in der Variation des Reduktionsmittels, in verschieden langer Bestrahlung mit ultravioletter Licht, in der Variation der Temperatur usw. Alle diese Methoden ergaben

einheitliche Resultate Die Farbkraft hat ein Maximum bei mittleren Dispersitätswerten Von allgemeinerem Interesse ist vielleicht noch der Einfluß der Temperatur Beim kochen eines Goldsols erhielt The Svedberg die folgenden Zahlen

Fig 94



Abhängigkeit der Kondensationszeit von Goldsolen (bis zur Erreichung maximaler Farbkraft) von der Konzentration der zugesetzten Gelatine (nach The Svedberg)

| Dauer des Kochens | Relative Farbstärke |
|-------------------|---------------------|
| 0 Minuten | 1 00 |
| 1 1/2 „ | 1 10 |
| 5 „ | 1 20 |

Auch hier ergibt sich also zunächst eine Zunahme der Farbkraft, da aber viele Goldsole durch Kochen koaguliert werden, ist zu vermuten, daß bei noch längerer Erhitzung, d h bei noch geringeren Dispersitätswerten die Farbkraft auch hier wieder abnehmen wird

10. Zur Theorie der Farbkraft kolloider Systeme.

Die Theorie der im vorangehenden Abschnitt beschriebenen eigentümlichen Beziehung zwischen Farbkraft und Dispersitätsgrad bei Kolloiden scheint bisher noch nicht Gegenstand eingehender Betrachtung gewesen zu sein. Es liegt indessen nahe, auf Grund der Erörterungen von Abschn. 3 dieses Paragraphen über den Einfluß der Teilchengröße speziell auf die Art der Lichtschwächung von metallisch absorbierenden dispersen Teilchen auch eine mögliche Erklärung dieses Verhaltens zu geben. Ein Maximum in irgendeiner Beziehung kann stets als der Ausdruck mindestens zweier entgegengesetzt zueinander wirkender Funktionen aufgefaßt werden. Wie in Abschn. 3 ausgeführt wurde, muß zunächst bei höherer Zerteilung etwa eines gegebenen Metallvolums die Extinktion zunehmen dadurch, daß die im Innern der groben Teilchen gelegenen Schichten sich auch an der Extinktion beteiligen bis zu der kritischen Teilchengröße, bei der die Teilchen anfangen, durchsichtig zu werden. Es muß also zunächst die Farbkraft steigen mit zunehmendem Dispersitätsgrade, dies ergibt den linken aufsteigenden Kurvenast. Bei noch weitergehender Zerteilung müssen aber die Teilchen immer durchsichtiger werden, ja es ist theoretisch die Möglichkeit denkbar, daß die hochst-dispersen Teilchen verglichen mit den Wellenlängen des sichtbaren Lichtes so klein werden, daß sie praktisch farblos erscheinen und nur im ultraroten und ultravioletten Lichte noch eine reguläre Absorption zeigen. Der Einfluß der metallischen Extinktion muß immer geringer werden, und schließlich läßt sich eine Teilchengröße postulieren, bei der der Einfluß des Teilchendurchmessers keine praktische Bedeutung mehr auf die Art der Absorption hat, insofern als hier jedes Teilchen sich etwa wie eine durchsichtige Flüssigkeitsschicht verhält, unter andern also dem Lambert-Beerschen Gesetze gehorcht.

Nun ist aber bekannt, daß auch viele molekular- und iondisperse Systeme lebhaft Farben zeigen. Hält man indessen an der vom Verfasser vielfach und vielseitig vertretenen Auffassung von der zwangsläufigen Kontinuität z. B. kolloider und molekulardisperser Systeme fest, so kann die extreme Erhöhung des Dispersitätsgrades nur zu

solchen Werten nur die Farbkraft eines Kolloides führen, welche im Sinne einer Annäherung an die Farbkraftwerte des Molekulardispersoids variieren. Ist die Farbkraft des Molekulardispersoids kleiner als die des Kolloids, wie dies z. B. von The Svedberg für Gold nachgewiesen wurde, so muß auch die Farbkraft bei Annäherung der Dispersitätswerte an molekulare Größen abnehmen. Für die andere theoretische Möglichkeit, gemäß der das Molekulardispersoid stärker gefärbt ist als das Kolloid, liegt kein Beispiel vor, in diesem Falle wäre kein Maximum, sondern nur ein Anstieg zu erwarten. Ein Maximum muß aber eintreten in allen den Fällen, in denen die disperse Phase metallische Absorption zeigt, resp. genauer in grobdispersem Zustande undurchsichtig ist, wie dies nicht nur für Metalle, sondern z. B. auch für die meisten gefärbten festen Stoffe (Kohle, Sulfide usw.) gilt. Es ist aber möglich, daß bei relativ durchsichtigen Stoffen, z. B. beim Schwefel, das Farbkraftmaximum auf relativ grobdispersem Gebiete liegt, so daß bei Steigerung des Dispersitätsgrades kolloider Schwefelsysteme schon bei relativ kleiner Dispersitätswerten eine Abnahme der Farbkraft zu beobachten wäre.

§ 19 Heterogenitätsfarben kolloider Systeme Allgemeines

1. Allgemeines über Entstehung von Farben in Dispersoiden. Heterogenitätsfarben, Absorption und Chromolyse

„Homogene“ und molekular-disperse Systeme zeigen neben der im vorangehenden Paragraphen bei Kolloiden beschriebenen all-

gemeinen Lichtschwächung oder Absorption in geeigneten Schichtdicken bekanntlich eine selektive Absorption. Diese besteht darin, daß die Lichtschwächung nicht für alle Wellenlängen des hineingesandten Lichtes gleich groß ist, sondern daß jede Wellenlänge ihren eigenen, spezifischen Absorptionskoeffizienten hat. Das Resultat dieser selektiven Absorption ergibt bekanntlich die Farbe, genauer gesagt die Absorptions- oder Durchsichtsfarbe dieser Systeme. Über die Gründe, welche veranlassen, daß ein bestimmter Stoff gerade diese und nicht andere Strahlen absorbiert, wissen wir einstweilen sehr wenig, keine von den bisherigen Theorien, z. B. diejenige,

welche die selektive Absorption als eine Resonanz der Moleküle auf konforme Lichtschwingungen oder auch im Gegenteil als das Resultat einer Dämpfung derartiger synchroner Bewegungen auffaßt usw., vermag zur Zeit auch nur in erster Annäherung eine befriedigende Erklärung der selektiven Absorption zu geben¹⁾ Allgemein kann nur ausgesagt werden, daß bei der spezifischen Absorption ein Teil der einstrahlenden Energie umgewandelt wird in andere Energie, z B in Wärme, chemische Energie usw (konsumptive Absorption, M Planck)

Es liegt nun kein Grund vor, an dem Auftreten derartiger Umwandlungen ausgewählter Lichtstrahlen auch in submolekulardispersen, also kolloiden und grobdispersen Systemen, zu zweifeln Die spektroskopische Betrachtung eines roten Goldsols zeigt ganz analog wie die Betrachtung irgendwelcher homogener ähnlich gefarbter Stoffe ein Auslöschen vorwiegend des Grüns usw., und eine bolometrische Messung wurde mit Sicherheit die maximale Erzeugung von Wärme gerade in diesem Spektralgebiete ergeben Gleiches gilt z B für die gelbliche Färbung eines Mastixsuspensoids bei Durchsicht, auch hier ist die Absorption nachgewiesenermaßen (s w u) stärker im Violett und Blau als z B im Gelb, und die bolometrische Untersuchung zeigt in der Tat (s § 21), daß im Violett die stärkste Umwandlung von Licht in Wärme stattfindet Trotz dieser anscheinend vollständigen Übereinstimmung in der selektiven Absorption homogener und submolekulardisperser Systeme zeigt die eingehendere Betrachtung doch einen sehr wesentlichen Unterschied Das beim Durchgang durch gefärbte Kolloide und grobe Dispersionen zurückgehaltene Licht ist nur zu einem Teile als Licht verschwunden resp konsumtiv in andere Energien verwandelt, es ist zum Teil nur abgelenkt worden und findet sich immer noch als Licht erhalten wieder in der seitlichen Strahlung (Trübung) dieser Systeme Während bei homogenen und normalen molekulardispersen Systemen ein Teil des Lichtes selektiv „verschluckt“ wird, der übrigbleibende aber nur in der Richtung des eintretenden Lichtes hindurchgeht, fin-

¹⁾ Siehe z B H Kayser, Handb der Spektroskopie 3, S 1 bis 10 (1905)

det bei der Mehrzahl kolloider und groberer Dispersioide auch noch eine Zerlegung oder Zerstreuung des Lichtes nach anderen Richtungen hin statt. Es sind dies nichts anderes als die in § 2 und ff. beschriebenen Trübungserscheinungen einschließlich des Tyndallphanomens, die also bei Durchsicht eine normale Absorption vortauschen können. Von wesentlicher Bedeutung ist aber dabei, daß diese seitliche Zerstreuung oder Strahlung sich nicht nur auf das eintretende Licht im ganzen erstreckt — dies ist der in § 2 und ff. behandelte Fall —, sondern daß auch die seitliche Strahlung eine selektive sein kann, d. h. sich nur oder vorwiegend auf Licht von ausgewählter Wellenlänge bezieht und auf diese Weise farbbildend wirkt.

Es ist mit andern Worten die Entstehung der Farben in kolloiden und verwandten Systemen teilweise oder gänzlich verschieden von der Farbentstehung infolge normaler, selektiver, konsumptiver Absorption in homogenen und molekular-dispersen Systemen. Und zwar kommt nur die Entstehung der Kolloidfarben (neben der normalen selektiven Absorption) eine ganze Anzahl verschiedener „farbbildender“ und „farbverändernder“ optischer Faktoren in Frage.

Das allgemeine Prinzip, auf das diese Besonderheiten und abweichenden Entstehungsursachen der Farben submolekular-disperser Systeme zurückzuführen sind, ist dasselbe wie das der Trübungsphanomene: die Verschiedenheit irgendwelcher optischer Konstanten von Dispersionsmittel und disperser Phase oder das Prinzip der optischen Heterogenität. Schon bei Besprechung der Trübungsphanomene wurde darauf hingewiesen, daß insbesondere die wichtigsten Trübungsfaktoren Brechung, Spiegelung und speziell Beugung auch farbbildende Faktoren sind. Bei allen drei Vorgängen findet neben der Lichtschwächung oder allgemeinen Absorption auch eine chromatische Zerlegung (Chromolyse) statt, falls es sich um gemischtes Licht handelt. Bei der Brechung z. B. von weißem Lichte werden die kurzwelligen Strahlen in der Regel stärker gebrochen als die langwelligen (s. S. 12), das durch ein mehrfach brechendes, im sichtbaren Spektrum farbloses System gehende Licht verarmt also allmählich an violetterem Lichte. Es bekommt bei Durchsicht eine gelbliche und rötliche Farbe, nicht jedoch wegen der selektiven Absorption, sondern we-

gen der seitlichen Reflexion der violetten und blauen Strahlen. Denn die letzteren sind nicht in Wärme, chemische Energie usw. umgewandelt, sondern nur seitlich abgelenkt worden, sie können immer noch als Lichtstrahlen nachgewiesen werden. Ihre Intensität ist annähernd gleich dem beim durchgehenden Lichte festzustellenden Intensitätsverlust, ihre Qualität ist supplementär, bei weißem Licht auch komplementär zu der des durchgehenden Lichtes (siehe hierzu w u S 369). Ganz analoge chromatische Zerlegungen treten auf bei den Vorgängen der Spiegelung (siehe S 16) und der Beugung (siehe S 18). Die Wirksamkeit dieser Faktoren ist dabei unter Umständen so groß, daß Dispersioide aus im sichtbaren Spektrum völlig farblosen Phasen prächtige und mannigfaltige Farbenscheinungen zeigen können. Genügt ja doch nach B. Walter¹⁾ schon eine dreifache Spiegelung des Sonnenlichtes an der Oberfläche einer Schicht von Cassiaöl, um das violette Licht um zirka 66 Prozent stärker zu machen im Vergleich zum roten Licht, d. h. um z. B. die Sonne selbst als eine „schöne himmelblaue Scheibe“ erscheinen zu lassen.

Es bedarf nach den vorhergehenden Paragraphen dieses Buches kaum einer besondern Hervorhebung, daß derartige Chromolysen von vornherein um so ausgesprochenere Färbungen verursachen werden, je häufiger die zugrunde liegenden Brechungen in dem betreffenden System auftreten. Denn nur bei vielfacher Zerlegung eines gemischten Lichtbündels kann offenbar der zersetzte Anteil so groß sein, daß er die Qualität des durchgehenden Lichtes wesentlich ändert. Es leuchtet ein, daß hierfür in dispersen Systemen außerordentlich günstige Bedingungen vorliegen.

Allerdings darf nun bei der Betrachtung der Farbbildung durch Chromolyse nicht außer acht gelassen werden, daß neben zerlegtem auch noch unzerlegtes, in der Regel also weißes Licht gleichzeitig gebrochen, gespiegelt und abgelenkt wird. Die chromolytischen Färbungen werden also nur unter seltenen Umständen ganz rein sein (siehe solche Fälle in § 20), in der Mehrzahl der Fälle vielmehr Mischfarben mit Präponderanz einer oder einiger ausgewählter Wellenlängen darstellen.

¹⁾ B. Walter, Die Oberflächen- und Schillerfarben (Braunschweig 1895), S. 8.

Wir können diese Art von Farben im Gegensatz zu den eigentlichen Absorptionsfarben zusammenfassend als Heterogenitätsfarben bezeichnen, da die Grundbedingung für ihr Entstehen das Vorhandensein optischer Heterogenität ist. Im speziellen ließen sich dann zunächst theoretisch unterscheiden Brechungs-, Spiegelungs- und Beugungsfarben, die im einzelnen weiter unten charakterisiert werden sollen. Ein andier Name wäre etwa „chromolytische Farbungen“¹⁾

Im folgenden wollen wir also unter einer echten Absorptionsfarbe diejenige selektive Lichtschwächung verstehen, bei welcher der nicht zum Durchtritt gelangende Lichtanteil verschwindet oder „konsumiert“, d. h. in andere Energien umgewandelt wird, unter chromolytischen oder Heterogenitätsfarben solche Veränderungen, bei denen der nicht durchgehende Lichtanteil als Licht erhalten bleibt und nur seitlich abgelenkt wird. Auf die experimentelle Trennung dieser beiden Farbarten wird in Abschnitt 4 näher eingegangen werden.

2. Weitere farbbildende Faktoren in Dispersoiden, Interferenz, Dispersion, Resonanz.

Neben konsumptiver selektiver Absorption und Chromolyse infolge von Brechung, Spiegelung und Beugung lassen sich theoretisch noch folgende farbbildende Faktoren namhaft machen.

Zunächst können bekanntlich auch durch Interferenz Farben entstehen, wie dies 7 B die sogenannten Newtonschen Farben dünner Blättchen zeigen²⁾. Daß nicht nur durch Spiegelung, wie bei letzteren, sondern auch durch Beugung usw. Interferenzbilder und -farben auftreten können, ist bereits bei Beschreibung der ultramikroskopischen Bilder disperser Systeme (S 152) erwähnt worden. Die Folgerung liegt nahe, auf Grund der farbigen Interferenzringe der Ultramikronen (wie sie be-

¹⁾ Die Heterogenitätsfarben entsprechen ungefähr den „physischen“ speziell „dioptrischen“ Farben Goethes. „Physische Farben nennen wir diejenigen, zu deren Herstellung gewisse materielle Mittel nötig sind, welche aber selbst keine Farben haben, und teils durchsichtig, teils trüb und durchscheinend, teils völlig undurchsichtig sein können“ (Zur Farbenlehre, Didakt Teil, Abschn. 136, ferner Abschnitt 143 ff.)

²⁾ Näheres über Farben dünner Blättchen siehe die Lehrbücher der Physik.

reits in § 9, Abschn 2 beschrieben wurden) auch auf die Möglichkeit zu schließen, daß Gesamtfärbungen in Dispersoiden auf Grund von Interferenz entstehen können. Indessen ergibt die nähere Überlegung, daß reine, d. h. nur auf der Herstellung einer Phasendifferenz der Lichtstrahlen beruhende Interferenzfärbungen in normalen Dispersoiden und Kolloiden vermutlich sehr selten sein werden.

Damit in einem dreidimensionalen Dispersoid eine ausgesprochene Färbung durch Interferenz entsteht, ist es nicht nur nötig, daß das eintretende Licht an jedem Teilchen dieselbe Phasenverschiebung erleidet, sondern die Phasenverschiebung muß auch ganz bestimmte Werte haben, damit nur eine Farbe ausgelöscht und dementsprechend nur eine andere komplementäre Farbe verstärkt wird. Bekanntlich ist z. B. bei den Newtonschen Blattchen oder Häutchen die Auslöschung einer Farbe von der Wellenlänge λ nur vollständig bei Schichtdicken von $0, \frac{1}{2} \lambda, 1 \lambda$ usw., umgekehrt erreicht eine Farbe ihr Maximum nur bei Schichtdicken von $\frac{1}{4} \lambda, \frac{3}{4} \lambda, \frac{5}{4} \lambda$ usw. Damit also eine reine Interferenzfarbe entstehen kann, müssen die Teilchen eines Dispersoides erstens ganz bestimmte Durchmesser haben, die gleichzeitig das vollständige Auslöschen nur einer Farbe und das Verstärken ebenfalls nur einer andern gewährleisten, andererseits aber müssen alle Teilchen genau die gleiche Größe haben, da sonst ja von Teilchen zu Teilchen verschiedene Interferenzfarben auftreten würden. Reine Interferenzfarben können in a. W. nur dann auftreten, wenn von allen Teilchen nur eine einzige und stets dieselbe Farbe, nicht aber etwa ein ganzer Farbenring abgelenkt wird, wie solche oben S. 151 und Fig. 38 beschrieben und abgebildet wurden. In allen andern Fällen wird das Auftreten mehrerer Interferenzfarben an einem Teilchen je nach der Größe der Teilchen für die Gesamtfärbung nur ein Farbgemisch, also etwa ein Grau ergeben²⁾. Hinzu kommt, daß beim Vorhandensein anisotroper

²⁾ Sehr klar werden diese Bedingungen für das Zustandekommen von Interferenzfarben in normalen Dispersoiden von E. Brücke (Poggend. Ann. 88, 367, 1853) ausgesprochen. „Andererseits aber ist es klar, daß, wenn die trübenden Teilchen einen ganz gewissen Grad der Kleinheit erlangen, sie zu Interferenzfarben Veranlassung geben müssen, die sich freilich miteinander zu Weiß vermischen werden, wenn kleine Teilchen von allen verschiedenen Größen nach gewissen Gesetzen

oder anisodimensionaler Teilchen die Farbe je nach der Stellung des Teilchens (Brownsche Berechnung) variieren würde.

Es ist nun augenscheinlich, daß diese ausgewählten Bedingungen in der Regel nicht in dispersen Systemen vorhanden sein werden. Weder ist die Mehrzahl von Dispersoiden derartig gleichkornig (isopsegmatisch) und so isotrop, wie dies nach obigen Ausführungen erforderlich ist, noch hat für gewöhnlich der Dispersitätsgrad die speziellen von der Theorie der Interferenz geforderten Wellenlängenwerte. Vor allen Dingen aber ist bisher noch kein Kolloid bekannt geworden, das bei variierendem Dispersitätsgrad periodisch seine Farbe wechselt, wie dies etwa ein keilförmiges Blättchen je nach der Dicke tut. In der Tat kann vielleicht diese Periodizität der Interferenzfarben mit stetig variierender Schichtdicke als das sicherste Kennzeichen für ihr Vorhandensein in Dispersoiden angesehen werden. Sollte ein Dispersoid mit derartigem Farbenwechsel gefunden werden, so würde dies sofort die Heranziehung der Interferenz als farbbildendes Prinzip nahelegen. Wenn schon also Interferenzerscheinungen zweifellos mit beteiligt sind an der Farbbildung in Dispersoiden — das ist ja in Systemen mit Wellenlängendimensionen wohl zu erwarten —, so ist anscheinend noch kein Beispiel bekannt, in welchem die Phasenverschiebungen des Lichtes die Hauptvariablen der Farbbildung abgeben.

Man erkennt diese Besonderheiten der Interferenzfarben gut z. B. an lamellaren Systemen von der Art des Perlmutters oder der Perlen. Die Gesamtfärbung ist auch hier in der Regel nur ein weißlich Grau, die Resultanten vieler einzelner Interferenzfarben, und reine Einzelfarben treten nur auf bei Betrachtung einzelner Lamellen oder aber bei bestimmten Einfallswinkeln wie sie durch geeignetes spitzwinkliges Anschleifen des Systems oder durch Variieren der Blickrichtung geschaffen werden. Vielleicht sind analoge Interferenzerscheinungen mit verantwortlich zu machen für das Phänomen des Farbenspiels oder des Perlmutters- resp. Seidenglanzes, der an manchen feinen Niederschlägen aller Art gelegentlich zu beobachten ist. Am ausgesprochensten treten diese Erschei-

nungen miteinander gemengt sind, aber auch irgendeine andere Farbe geben können, wenn vorherrschend Teilchen von einer bestimmten Größe vorhanden sind.“

nungen bekanntlich auf bei kristallinen Niederschlägen, insbesondere bei blättchenförmigen Kristallformen. Diese Systeme entsprechen offenbar besonders gut der für die Entstehung von Interferenzfarben geeigneten Lamellenstruktur fester geschichteter Systeme von der Art des Perlmutters, der Perlen, pflanzlicher und tierischer Fasern usw.

Als spezieller Fall von Interferenzfärbung wäre hier noch die Farbenentstehung durch Beugungsgitter zu erwähnen. Abgesehen von dem Fall, daß eine konstante Gesamtfärbung nur bei völlig gleichem, unveränderlichem und endlich äußerst geringem Abstand der dispergierenden Teilchen zustande kommen konnte — Verhältnisse, die auch in festen natürlichen Dispersoiden kaum vorkommen werden — gelten hier dieselben Erwägungen wie oben für die farbegebende Rolle der Interferenzerscheinungen. Bei der geringsten Verschiedenheit im Durchmesser, im Abstand der Teilchen usw. müssen verschiedene Einzelfarben und damit Farbgemische entstehen. Überdies konnten auch Beugungsgitterfarben nie bei diffuser, allseitiger Beleuchtung, sondern stets nur bei Benutzung einer punkt- und spaltförmigen Lichtquelle wahrgenommen werden. — Ganz analoge Erörterungen gelten für die farbbildende Rolle der Farbenzerstreuung oder Dispersion durch prismatische Brechung. Alle als Prismen wirkenden Kanten etwa eines kristallinen Dispersoids mußten nicht nur denselben Öffnungswinkel haben, sondern mußten außerdem alle in derselben Richtung zum einfallenden Strahl liegen, falls eine selektive Färbung nach Durchgang des ganzen Dispersoids zustande kommen sollte.

Als weiterer theoretisch wie auch experimentell begründeter farbegebender Faktor in Dispersoiden ist schließlich die Erscheinung der optischen Resonanz zu nennen. Man versteht unter optischer Resonanz die Verstärkung von Lichtschwingungen durch Mitschwingen von Partikeln, die gleich groß oder ein Vielfaches sind von der Wellenlänge des betreffenden Lichtes. Daß solche Resonanzwirkungen, die äußerlich also in einer selektiv verstärkten Reflexion übereinstimmender Wellenlängen zum Ausdruck kommen, tatsächlich existieren, ist von H. G. J. E. Du Bois¹⁾, H. Rubens²⁾ und W. Nichols, R. W.

¹⁾ H. G. J. E. Du Bois, Ann d. Physik 46, 548 (1892), 18, 546 (1893), Du Bois und H. Rubens, ibid 49, 593 (1893).

²⁾ H. Rubens und W. Nichols, Ann d. Physik 60, 456 (1897).

Wood¹⁾, J J Kossorogoff²⁾, A Bock³⁾ u a an dispersen Metallschichten, an den Schuppen der Schmetterlingsflügel, an Wassertropfen usw gezeigt worden. In der Tat ist nach diesen Untersuchungen sehr häufig der Durchmesser der resonierenden Teilchen direkt gleich der Wellenlänge des Lichtes, welches sie am stärksten ausstrahlen. Die Anwendung dieser an dispersen Schichten (z B auf Glas zerstaubten Metallen) beobachteten Erscheinungen zur Erklärung der Farben gewöhnlicher kolloider Dispersoide ist insbesondere von F Ehrenhaft, J C Maxwell-Garnett und F Kirchner vorgenommen worden (Literatur siehe oben S 85). Es leuchtet ein, daß entsprechend der Auffassung von der elektromagnetischen Natur des Lichtes derartige Resonanzphänomene besonders bei Metallsolen eine große Rolle spielen können.

3 Doppelfarbigkeit (Bichroismus) in Kolloiden, Unterscheidung von ähnlichen Farbphänomenen

Aus obigen Erörterungen über das Zustandekommen chromolytischer Färbungen in submolekulardispersen Systemen geht hervor, daß diese Systeme theoretisch immer zweifarbig sein müssen, insofern als bei einer Chromolyse das seitlich abgelenkte, „ausgestrahlte“ Licht (Trübungs- oder Tyndalllicht) stets eine andere Zusammensetzung haben muß als das durchgelassene Licht. In der Tat ist diese Doppelfarbigkeit, wie sie speziell durch die zweifache Betrachtung bei Durchsicht und bei Aufsicht zum Vorschein kommt, eine der häufigsten Charakteristika kolloider und grob disperser Systeme. Es entspricht ihr der vielfach in der Literatur anzutreffende zweckmäßige Gebrauch, bei der Beschreibung der Farbe von Kolloiden stets zwei Angaben — bei Durchsicht und bei Aufsicht — zu machen. Die Doppelfarbigkeit kann verschwindend klein werden einmal bei sehr kleinem Betrag der Chromolyse, z B in sehr hoch dispersen und in schwach optisch heterogenen Systemen (z B bei solvatisierten Emulsoiden), andererseits beim Vor-

¹⁾ R W Wood, Philos Mag (6) 8, 396 (1902) 4, 245 (1902), Physik Zeitschr 4, 338 (1903)

²⁾ J J Kossorogoff, Physik Zeitschr 4, 339, 404 (1902)

³⁾ A Bock, Physik Zeitschr 4, 339, 404 (1903)

herrschen von selektiver Absorption (etwa bei kolloiden Farbstoffen oder bei starkgefärbtem Dispersionsmittel). In letzteren Fällen kann natürlich auch das seitlich ausgestrahlte Licht so stark verändert werden, daß die chromolytische Verschiedenheit von Durchgangs- und Seitenlicht praktisch unmerklich wird.

In reinen Fällen von Doppelfärbigkeit als Resultat chromolytischer Spaltung in submolekulardispersen Systemen müssen Seiten- und Durchsichtsfarbe einander supplementär sein, d. h. sich zur Farbe des einfallenden Lichtes ergänzen. Handelt es sich um weißes auffallendes Licht, so sind die beiden Farben komplementär.

Nun zeigen indessen bekanntlich auch molekulardisperse Systeme, Kristalle usw. Mehrfärbigkeit je nach der Betrachtungsrichtung, und es erhebt sich die Frage, in welcher Weise die Doppelfärbigkeit submolekulardisperser Systeme von letzteren Farberscheinungen zu unterscheiden ist.

Für die Unterscheidung der Fluoreszenz gelöster Stoffe und Dämpfe von der Doppelfärbigkeit der Heterogenitätsfarben sind bereits oben (§ 99) bei Besprechung der Unterschiede zwischen Fluoreszenz- und Tyndalllicht Hilfsmittel angegeben worden. Die Farbe des Seitenlichtes bleibt beim Drehen des Nicols erhalten bei Fluoreszenz, nicht jedoch bei Heterogenitätsfarben, das Fluoreszenzlicht verschwindet beim Einschalten eines Gelb- oder Rotschirmes, die Farbe des Tyndalllichtes wird nur geändert usw.

Schwieriger ist die Heterogenitäts-Doppelfärbigkeit von den Erscheinungen des Dichroismus resp. Polychroismus zu unterscheiden. Man versteht darunter die Verschiedenheit der Absorptions- oder Durchsichtsfarben, welche manche doppelbrechende Kristalle bei Betrachtung in verschiedener Richtung zeigen (z. B. Turmalin), desgleichen aber auch viele kolloide, namentlich emulsoide Systeme, die durch Druck usw. künstlich doppelbrechend gemacht worden sind. Wegen Einzelheiten sowohl des Pleochroismus als auch der künstlichen oder akzidentellen Doppelbrechung muß auf Kap. 7 verwiesen werden. Für den vorliegenden Zweck sei hervorgehoben, daß sich die bekannten Kennzeichen der Doppelbrechung Aufheben des Gesichtsfeldes unter gekreuzten Nicols, Auftreten von Farben unter dem Polariscope, Achsenkreuz bei Einschaltung des Quarzplättchens usw., nachweisen lassen müssen, falls man

typischen Pleochroismus vor sich hat. Allerdings sei schon hier kurz darauf verwiesen, daß Pleochroismus gleichzeitig mit Heterogenitäts-Doppelfärbung auftreten kann, ja daß vielfach der Pleochroismus der Kristalle und anderer doppelbrechender Systeme erst durch die Einlagerung von Partikeln verschiedenen Dispersitätsgrades hervorgerufen wird, so daß gelegentlich die Meinung zu finden ist, daß vielleicht die meisten Fälle von Pleochroismus auf die Einlagerung farbender Partikel zurückzuführen sind. Indessen kann auf diese interessanten Fälle erst bei Besprechung der Erscheinungen der Doppelbrechung in Kolloiden eingegangen werden (siehe Kap 7), desgleichen auch auf den Pleochroismus ultramikroskopisch kleiner Kriställchen oder anisotroper resp. anisodimensionaler Teilchen.

H. Siedentopf¹⁾ hat die Heterogenitäts-Doppelfärbigkeit kolloider Systeme als „Pseudofluoreszenz“ resp. als „Pseudopleochroismus“ bezeichnet, im Unterschied zu den genannten „echten“ Erscheinungen. Da die Phänomene der „chromolytischen Doppelfärbigkeit“ in submolekulardispersen Systemen oder die „Heterogenitäts-Doppelfärbungen“ eine derart wichtige Rolle in der Optik disperser Systeme spielen, daß sie wohl auf einen selbständigen positiven Namen Anspruch erheben können, so sei an Stelle der genannten Bezeichnungen im folgenden der Ausdruck „Bichroismus“ (Doppelfärbigkeit, nicht zu verwechseln mit Dichroismus, Zweifarbigkeit in doppelbrechenden Systemen) gebraucht. Unter Bichroismus verstehen wir also die Doppelfärbung in submolekulardispersen Systemen, hervorgerufen durch Chromolyse des einfallenden Lichtes, infolge von Brechung, Spiegelung, Beugung, Resonanz usw.

1. Polichroismus.

Sodann sei darauf hingewiesen, daß ein und dasselbe System je nach seiner Konzentration resp. Schichtdicke und je nach der Qualität des beleuchtenden Lichtes verschiedene Farben zeigen kann. Wasser ist in dicken Schichten grün, Brillant-Sauregrün z. B. ist bei Glühlampenlicht in dünner Schicht grün und wird bei wachsender Schichtdicke blaugrün → blau → dunkelblau → violett → purpur

¹⁾ H. Siedentopf, Verh. d. d. physik. Ges. 7, 278 (1905)

→rot (J Precht)¹⁾ Auch eine Chlorophyllosung ist nur in dünnen Schichten bei Durchsicht grün, in größeren jedoch rot (G Stokes, B Walter)²⁾ Desgleichen ist das Mineral Alexandrit, sowie sein flüssiges Analogon, eine wässrige Lösung von kolloidem Chromoxyd in Chromsalzlosungen (O Hauser)³⁾ bei Tageslicht grün, bei Kerzenbeleuchtung rot⁴⁾ Bei diesen Fällen von „Wechselbarkeit“ oder „Poikilochromismus“ handelt es sich um Erscheinungen, die sowohl bei Absorptions- wie bei Heterogenitätsfarben auftreten können. Im einzelnen lassen sich hier folgende Fälle unterscheiden:

1 Poikilochromismus bei Variation von Konzentration und Schichtdicke. Zur Erläuterung mögen Fig 95 und 96 dienen. Fig 95 zeigt schematisch die normalen Farbänderungen, welche irgendeinem vorwiegend grün gefärbtes Gebilde bei zunehmender Konzentration oder Schichtdicke durchläuft. Bei der Konzentration oder Schichtdicke I ist die Intensitätenfolge der durchgelassenen Lichtarten Grün, Blau, Violett, Rot. Bei der höheren Konzentration resp größeren Schichtdicke II bleibt die Reihenfolge der Intensitäten dieselbe, nur eine allgemeine Schwächung sämtlicher durchgelassener Wellenlängen ist zu beobachten, das Gebilde erscheint auch hier noch grün, nur geschwächt. — Umgekehrt zeigt Fig 96 die anomalen Farbänderungen eines poikilochromischen Gebildes, und zwar ist hier gleich der kompliziertere, von J Precht beschriebene Fall des Brillant-Sauregrüns schematisch dargestellt worden. Bei KI (Konzentration I) resp SI (Schichtdicke I) werden die Farben durchgelassen in der Intensitätsreihe Grün>Blau>Violett>Rot, die Schicht erscheint also grün. Nun werden aber im Verlauf der allgemeinen Lichtschwächung mit steigendem K resp S die einzelnen Farben nicht gleich stark geschwächt, vielmehr ist die Schwächung gerade für das Grün am stärksten, am geringsten für das Rot. Die Durchlaßkurven für die einzelnen Farben verlaufen hier also nicht parallel resp stets nebeneinander, son-

¹⁾ J Precht, Physik Zeitschr 4, 572 (1903)

²⁾ B Walter, Die Oberflächen- oder Schillerfarben usw, Braunschweig 1895, S 42

³⁾ O Hauser, Z f angewandte Chem 23, 1464 (1910)

⁴⁾ Weitere Beispiele siehe bei H Kayser, Spektrochemie 3, 19ff

typischen Pleochroismus vor sich hat. Allerdings sei schon hier kurz darauf verwiesen, daß Pleochroismus gleichzeitig mit Heterogenitäts-Doppelfärbung auftreten kann, ja daß vielfach der Pleochroismus der Kristalle und anderer doppelbrechender Systeme erst durch die Einlagerung von Partikeln verschiedenen Dispersitätsgrades hervorgerufen wird, so daß gelegentlich die Meinung zu finden ist, daß vielleicht die meisten Fälle von Pleochroismus auf die Einlagerung farbender Partikel zurückzuführen sind. Indessen kann auf diese interessanten Fälle erst bei Besprechung der Erscheinungen der Doppelbrechung in Kolloiden eingegangen werden (siehe Kap 7), desgleichen auch auf den Pleochroismus ultramikroskopisch kleiner Kriställchen oder anisotroper resp anisodimensionaler Teilchen.

H Siedentopf¹⁾ hat die Heterogenitäts-Doppelfärbigkeit kolloider Systeme als „Pseudofluoreszenz“ resp als „Pseudopleochroismus“ bezeichnet, im Unterschied zu den genannten „echten“ Erscheinungen. Da die Phänomene der „chromolytischen Doppelfärbigkeit“ in submolekulardispersen Systemen oder die „Heterogenitäts-Doppelfärbungen“ eine derart wichtige Rolle in der Optik disperser Systeme spielen, daß sie wohl auf einen selbständigen positiven Namen Anspruch erheben können, so sei an Stelle der genannten Bezeichnungen im folgenden der Ausdruck „Bichroismus“ (Doppelfärbigkeit, nicht zu verwechseln mit Dichroismus, Zweifärbigkeit in doppelbrechenden Systemen) gebraucht. Unter Bichroismus verstehen wir also die Doppelfärbung in submolekulardispersen Systemen, hervorgerufen durch Chromolyse des einfallenden Lichtes, infolge von Brechung, Spiegelung, Beugung, Resonanz usw.

A Polichroismus

Sodann sei darauf hingewiesen, daß ein und dasselbe System je nach seiner Konzentration resp Schichtdicke und je nach der Qualität des beleuchtenden Lichtes verschiedene Farben zeigen kann. Wasser ist in dicken Schichten grün, Brillant-Sauregrün z B ist bei Glühlampenlicht in dünner Schicht grün und wird bei wachsender Schichtdicke blaugrün → blau → dunkelblau → violett → purpur

¹⁾ H Siedentopf, Verh d d physik Ges 7, 278 (1905)

→rot (J. Precht)¹⁾. Auch eine Chlorophylllösung ist nur in dünnen Schichten bei Durchsicht grün, in größeren jedoch rot (G. Stokes, B. Walter)²⁾. Desgleichen ist das Mineral Alexandrit, sowie sein flüssiges Analogon, eine wässrige Lösung von kolloidem Chromoxyd in Chromsalzlösungen (O. Hauser)³⁾ bei Tageslicht grün, bei Kerzenbeleuchtung rot⁴⁾. Bei diesen Fällen von „Wechselbarkeit“ oder „Poikilochroismus“ handelt es sich um Erscheinungen, die sowohl bei Absorptions- wie bei Heterogenitätsfarben auftreten können. Im einzelnen lassen sich hier folgende Fälle unterscheiden:

1. Poikilochroismus bei Variation von Konzentration und Schichtdicke. Zur Erläuterung mögen Fig. 95 und 96 dienen. Fig. 95 zeigt schematisch die normalen Farbänderungen, welche irgendein vorwiegend grün gefarbtcs Gebilde bei zunehmender Konzentration oder Schichtdicke durchläuft. Bei der Konzentration oder Schichtdicke I ist die Intensitätsfolge der durchgelassenen Lichtarten Grün, Blau, Violett, Rot. Bei der höheren Konzentration resp. größeren Schichtdicke II bleibt die Reihenfolge der Intensitäten dieselbe, nur eine allgemeine Schwächung sämtlicher durchgelassener Wellenlängen ist zu beobachten, das Gebilde erscheint auch hier noch grün, nur geschwächt. — Umgekehrt zeigt Fig. 96 die anomalen Farbänderungen eines poikilochroitischen Gebildes, und zwar ist hier gleich der kompliziertere, von J. Precht beschriebene Fall des Brillant-Sauregrüns schematisch dargestellt worden. Bei KI (Konzentration I) resp. SI (Schichtdicke I) werden die Farben durchgelassen in der Intensitätsreihe Grün>Blau>Violett>Rot, die Schicht erscheint also grün. Nun werden aber im Verlauf der allgemeinen Lichtschwächung mit steigendem K resp. S die einzelnen Farben nicht gleich stark geschwächt, vielmehr ist die Schwächung gerade für das Grün am stärksten, am geringsten für das Rot. Die Durchlaßkurven für die einzelnen Farben verlaufen hier also nicht parallel resp. stets nebeneinander, son-

¹⁾ J. Precht, Physik. Zeitschr. 4, 572 (1903).

²⁾ B. Walter, Die Oberflächen- oder Schillerfarben usw., Braunschweig 1895, S. 42.

³⁾ O. Hauser, Z. f. angewandte Chem. 23, 1464 (1910).

⁴⁾ Weitere Beispiele siehe bei H. Kayser, Spektrochemie 8, 19ff.

dem sie schneiden sich bei gewissen K- und S-Werten. So wird die Durchlaßkurve des Grüns beim Brillant-Sauregrün dreimal geschnitten, bei A von der Durchlaßkurve des Blaus, bei B von der des Violetts und bei C von der des Rots. Es dreht sich bei diesen Schnittpunkten in a W das Verhältnis der Intensitäten der durchgelassenen Farben um.

Für die K- und S-Werte I bis VI in nachstehender Figur ergeben sich also mit steigender Konzentration und Schichtdicke folgende Intensitätsfolgen der hindurchgelassenen Farben, wobei die den summarischen Farbton bestimmenden, am stärksten

Fig 95

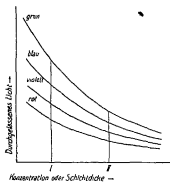
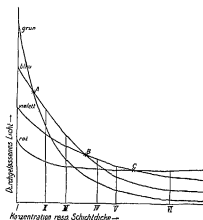


Fig 96



hindurchgelassenen Farben durch Sperrdruck ausgezeichnet worden sind

| I | II | III | IV | V | VI |
|---------|---------|---------|---------|---------|---------|
| Grün | Blau | Blau | Violett | Violett | Rot |
| Blau | Grün | Violett | Blau | Rot | Violett |
| Violett | Violett | Grün | Rot | Blau | Blau |
| Rot | Rot | Rot | Grün | Grün | Grün |

2 Poikilochroismus bei qualitativer Variation der Beleuchtung. Die selbstverständliche Forderung, daß ein Gegenstand je nach der Farbe der beleuchtenden Quelle verschieden aussieht, gewinnt an Interesse bei Benutzung von Lichtquellen, die dem bloßen Auge verhältnismaßig wenig verschieden erscheinen, z. B. beim Vergleich sog. „natürlicher“

und „künstlicher“ Lichtquellen In Fig 97 ist das obengenannte Beispiel des poikilochroitischen Alexandrits schematisch dargestellt, A bei Tageslicht, B bei Kerzenlicht und C bei Quecksilberlicht Die gestrichelte Kurve zeigt schematisch die ungefahren Helligkeitskurven der angewandten Lichtquellen, während die ausgezogene Kurve die (konstant angenommene) Durchlaßkurve des Alexandrits darstellt Die Differenz der Kurvenflächen, die gestrichelte Fläche, veranschaulicht die Variation ein und desselben Absorptionsspektrums je nach der Qualität der Beleuchtung Bei Tageslicht entspricht das Helligkeitsmaximum der Durchlaßkurve des Alexandrits (grün) dem Helligkeitsmaximum der Lichtquelle Bei Kerzenlicht liegt das Helligkeitsmaximum der Lichtquelle im Rot, infolgedessen addiert sich zu dem durchgelassenen Licht noch sehr viel Rot Umgekehrt liegt das Helligkeitsmaximum beim Quecksilberlicht mehr im Blau, und das durchgelassene Licht enthält dementsprechend ebenfalls ein relativ großes Quantum von Licht letzterer Farbe

3 Poikilochroismus bei Variation der Intensität der Beleuchtung, Purkinjesches Phanomen Während bei der Betrachtung intensiver Spektren das Maximum der Helligkeit im Gelb (bei ca 580—560 $\mu\mu$) liegt, verschiebt es sich bei schwachen Spektren nach Grün (ca 520—500 $\mu\mu$), d h also nach kürzeren Wellenlängen Fig 98 zeigt diese als Purkinjesches Phanomen bekannte physiologische Erscheinung¹⁾ Ein und dasselbe Absorptionsspektrum kann also bei Variation der Beleuchtungsstärke verschoben erscheinen, insofern es bei lichtschwacher Betrachtung, oder aber in stärkeren Konzentrationen oder größeren Schichtdicken nach den kleineren Wellenlängen verrückt erscheint Derselbe Fehler kann offenbar eintreten beim Vergleich zweier sehr verschieden stark allgemein absorbierender Systeme Beim starker allgemein absorbierenden System werden das Helligkeitsmaximum resp die Grenzen der Absorption nach den kleineren Wellenlängen hin verschoben erscheinen können

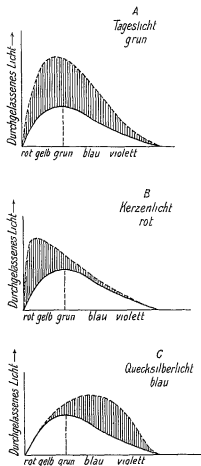
4 Poikilochroismus bei Variation der Einfallsrichtung der Beleuchtung (Schillerfarben) Es gibt bekanntlich farbige Objekte (Schmetterlingsflügel, Fuchsinkristalle

¹⁾ Siehe Muller-Pouillet, Optik, S 394 (1907)

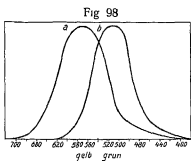
usw.), deren Oberflächen bei verschiedenen Einfallswinkeln verschiedene Färbungen zeigen. Weniger bekannt ist, daß auch „Losungen“ mancher Farbstoffe (z. B. heißgesättigte Fuchsinlösungen in Äthylalkohol beim Abkühlen, stark alkalische 52,9-prozentige wässrige Fluoreszeinlösungen usw.¹⁾), eine Variabilität ihrer „Reflexionsfarben“ je nach der Richtung des beleuchtenden Strahles zeigen. Es erscheint fraglich, ob es sich in letzteren Fällen um molekulardisperse Systeme oder nicht vielmehr schon um Suspensionen von teilweise ausgeschiedenen Farbstoffkriställchen handelt. Wegen der verschiedenen Ursachen dieses „Schillens“ muß im einzelnen auf die zit. Monographie von B. Walter verwiesen werden. Allgemein sei hier bemerkt, daß für das Zustandekommen des Schillereffektes zunächst das Vorhandensein einer möglichst großen Dispersion, d. h. Verschiedenheit des Brechungscoeffizienten für die einzelnen Wellenlängen von Wichtigkeit ist. Bei großer Dispersion werden nämlich die Winkel totaler Reflexion stark variieren mit der Wellenlänge, es werden bei bestimmten Winkeln nur einzelne Farben reflektiert werden. In der Tat schwanken die Brechungswerte z. B. für Fuchsin zwischen denen der Luft (im Violett) und Werten (im Rot), die größer sind als die des Diamanten ($n = 2,4$). Begünstigt wird der Schillereffekt weiterhin durch das Vorhandensein von anomaler Dispersion, d. h. von dem Vorhandensein von Spektralgebieten, in denen allgemein Sprünge in den Brechungswerten und dementsprechend abnormes Reflexions- und Absorptionsvermögen (metallische Eigenschaften) vorhanden sind. Diese „metallischen“ Spektralgebiete zeichnen sich u. a. dadurch aus, daß sie unter keinem Winkel total reflektiert werden können, im Gegensatz zu dem nichtmetallisch, also schwach reflektierten, absorbierten usw. Spektralgebieten. Das ganze Spektrum wird somit in zwei Gebiete sortiert, von denen das eine (das nicht metallische) bei bestimmten Einfallswinkeln durch totale Reflexion verschwindet, und das zweite (metallische) Farbgebiet übrigläßt. Dieser Wechsel ist bekanntlich kennzeichnend für die ausgesprochenen

¹⁾ Siehe z. B. B. Walter, Die Oberflächen- oder Schillerfarben, Braunschweig 1895, S. 69 ff., ferner A. Kundt, Poggendorfs Ann. 1871—72. Der von A. Kundt gebrauchte Ausdruck „Dichroismus“ ist im vorliegenden Buch für doppelbrechende Systeme reserviert.

Fig 97



Einfluß der Qualität des beleuchtenden Lichtes auf die (scheinbare) Lage des Absorptionsmaximums



Helligkeitsverteilung im Hellspektrum (Kurve a) und im Dunkelspektrum (Kurve b), Purkinjesches Phänomen

sten Schillereffekte wie z. B. an manchen Schmetterlingsflügeln

Es ist von Wichtigkeit darauf hinzuweisen, daß solche Schillerfarben vorwiegend an den äußern Oberflächen von dispersen Systemen mit beweglichem Dispersionsmittel zur Beobachtung gelangen werden. Für ihr Zustandekommen ist m a W die optische Beschaffenheit des umgebenden Mediums (Glas, Luft usw.) von entscheidender Bedeutung. Beispiele für diese Einflüsse vgl. die zit. Schrift von B. Walter. Aus ihrer Entstehungsart (Reflektionsfarben) ergibt sich weiterhin, daß Schillerfarben stets polarisiert sind.

Zusammenfassend, sowie zur Erleichterung der Unterscheidung der verschiedenen Arten von Mehrfarbigkeit in dispersen Systemen sei folgende schematische Übersicht gegeben

Mehrfarbigkeit in dispersen Systemen

A Dichroismus (Doppelfarbigkeit, Pseudofluoreszenz oder -pleochroismus) entsteht durch Chromolyse in isotropen dispersen Systemen infolge von Brechung, Spiegelung, Beugung usw., Seitenlicht polarisiert

B Fluoreszenz. Seitenlicht nicht polarisiert, Auslöschfen bei Gelb- oder Rotfilter

C Di- oder Polychroismus¹⁾, Mehrfarbigkeit in doppelbrechenden Systemen (Kristallen, Systemen mit künstlicher Doppelbrechung), je nach der optischen Achse. Verschiedene Abarten von Polychroismus vgl. Kap. 7

D Wechselfarbigkeit (Poikilochroismus), Mehrfarbigkeit in homogenen und dispersen Systemen, je nach Konzentration, Schichtdicke, Qualität, Intensität und Einfallrichtung der Beleuchtung

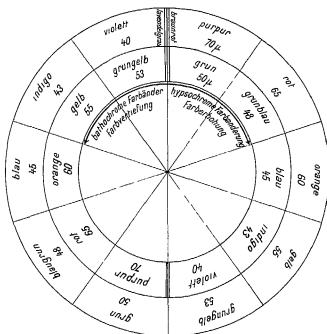
5. Methodik Unterscheidung von Absorptions- und Heterogenitätsfarben

Die genauere physikalische Definition von Farben irgendwelcher Art wird bekanntlich gegeben durch ihr Absorptionsspektrum. Bei spektroskopischer Betrachtung sowohl des durchgehenden als auch des Seitenlichts eines Dispersoids erscheinen je nach dem betreffenden Objekt

¹⁾ Statt „Polychroismus“ findet man auch häufig die Bezeichnung „Pleochroismus“, besonders in mineralogischen Werken

verschiedene Stellen des Normalspektrums geschwarzt, es fehlen einige Spektralfarben, oder es finden sich wenigstens dunkle Linien im Normalspektrum. Durch Nachschattierung eines normalen Lichtspektrums¹⁾, durch Angabe der Wellenlänge der am stärksten verdunkelten Spektralbezirke, oder aber durch Photographie lassen sich die Farben zunächst qualitativ charakterisieren. Für genauere und quantitative Bestimmungen müssen die Ab-

Fig 99



Komplementär-Farbenzirkel

sorptionskoeffizienten für möglichst viele einzelne Wellenlängen (oder kleine Wellenlängengebiete) bestimmt und nachher zu einer „Absorptionskurve“ (oder „Durchlaßkurve“) vereinigt werden, in der als Abszissen die Wellenlängen des Lichtes, als Ordinaten die Absorptionskoeffizienten (oder auch die Prozente des durchgelassenen Lichtes) aufgetragen werden

¹⁾ Von dem Physiologen Th. Engelmann sind derartige Karten mit Normalspektren zum Nachschattieren veröffentlicht und in den Buchhandel gebracht worden (Veil von W. Engelmann, Leipzig)

„Absorptions-“ und „Durchlaßkurven“ sind dementsprechend einander reziprok. Die Bestimmung solcher Kurven kann entweder durch Ausmessung der Schwarzsungsintensität der photographischen Platte¹⁾ oder bequemer noch durch ein Spektrophotometer erfolgen. Bezüglich Konstruktion und Bedienung letzterer vgl. die Lehrbücher²⁾. Die Untersuchung der ultraroten und ultravioletten „Farbungen“ ist entweder auf bolometrischem (thermometrischen) oder auf photographischem Wege möglich.

Der nach Durchgang des normalen weißen Lichtes durch ein farbiges System noch vorhandene Teil des Lichtes ergänzt sich bekanntlich mit dem zurückgehaltenen (absorbierten oder abgelenkten) Licht wieder zu weißem Lichte, er ist ihm kom-

Fig. 100

| | | | | | | | | | | | | | |
|--------------------------|---------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| Wellenlänge λ | 400 | 450 | 500 | 550 | 600 | 650 | 700 | 750 | 800 | 850 | 900 | 950 | 1000 |
| Subjektive Farbe | violett | blau | blau | blau | blau | blau | blau | blau | blau | blau | blau | blau | blau |
| Wellenlänge λ | 400 | 450 | 500 | 550 | 600 | 650 | 700 | 750 | 800 | 850 | 900 | 950 | 1000 |
| Subjektive Farbe | violett | blau | blau | blau | blau | blau | blau | blau | blau | blau | blau | blau | blau |
| Wellenlänge λ | 400 | 450 | 500 | 550 | 600 | 650 | 700 | 750 | 800 | 850 | 900 | 950 | 1000 |
| Subjektive Farbe | violett | blau | blau | blau | blau | blau | blau | blau | blau | blau | blau | blau | blau |

Tabelle von (subjektiven) Komplementärfarben und Absorptionsfarben

plementär. In einfacheren Fällen, speziell bei Dispersoiden mit ausgesprochener Färbung, wird nun ein Teil des Spektrums ganz besonders stark vom Kolloid absorbiert werden resp. im Spektroskop besonders stark geschwärzt erscheinen. Dasjenige Wellenlängengebiet, in dem sich ein solches ausgesprochenes Absorptionsmaximum befindet, kann also ebenfalls zur Kennzeichnung der Farbe des Dispersoids angegeben werden, so spricht man z. B. bei rotem kolloiden Gold von einem Absorptionsmaximum zwischen $\lambda = 520-540 \mu\mu$, d. h. im grünen und grüngelben Teile des Absorptionsspektrums. Für manche qualitative Zwecke genügt in a. W. die Angabe der Komple-

¹⁾ Dabei darf aber nicht etwa die Schwarzsungsintensität direkt gleich der Lichtintensität gesetzt werden, vielmehr muß das Schwarzschildsche Gesetz Berücksichtigung finden, siehe folgende Anmerkung.

²⁾ Z. B. in Wilh. Ostwald-Luther-Drucker, Hand- u. Hilfsbuch 3. Aufl. Leipzig 1910, S. 335 ff.

mentalfarbe, um auf die Lage des Absorptionsmaximums Schlüsse ziehen zu können, insofern, als der subjektiven Farbe eines Systems häufig nur eine Absorptionsfarbe entspricht. Nachfolgende Tabelle 54 gibt eine derartige Zuordnung von Komplementärfarben nach H. Helmholtz. Noch bequemer ist für derartige Zwecke vielleicht ein Farbenzirkel bzw. ein Schema etwa von der Art der in Fig. 99 und 100 abgebildeten¹⁾.

Tab. 54
Komplementärfarben nach H. Helmholtz

| Farbe | Wellenlänge | Komplementär- farbe | Wellenlänge |
|----------|----------------|------------------------|----------------|
| Rot | 656 μ | Grün (blaulich) | 0 492 ν |
| Orange | 608 | Blau | 490 |
| Goldgelb | 585 — 574 | Blau | 485 — 482 |
| Gelb | 567 — 564 | Indigo | 465 — 462 |
| Grüngelb | 564 u. kleiner | Violett | 433 u. kleiner |

Von besonderer Wichtigkeit erscheint nun die experimentelle Trennung der konsumptiven Absorptionsfarben von den Heterogenitätsfarben in einem Dispersoid, um so mehr, als der allgemeine und vielleicht auch häufigste Fall das gleichzeitige Vorhandensein beider Farbarten an ein und demselben System sein wird. Wir können zu diesem Zweck die Intensität E einer Wellenlänge des einfallenden Lichtes zunächst zerlegen in folgende Anteile

$$E = D + S,$$

wobei D der durchgelassene, S der seitlich ausgestrahlte Lichtanteil ist. Nun kann aber sowohl der durchgelassene als auch der seitlich ausgestrahlte Lichtanteil geschwächt werden durch normale konsumptive Absorption, und zwar ist in ein und demselben Dispersoid der Koeffizient (der Bruchteil) dieser Schwächung, nicht jedoch im allgemeinen der absolute Betrag des Intensitätsverlustes gleich bei Durchgangs- und Seitenlicht. Letzterer ist gleich dem Produkt aus Intensität mal dem Absorptionskoeffizienten a , wobei der Anteil von Dispersionsmittel

¹⁾ Wo Ostwald, Koll. Beih. 2, 412 (1911)

und disperser Phase an dieser konsumptiven Absorption nicht ohne weiteres voneinander getrennt werden kann. Es gilt also die Beziehung

$$E = (D - aD) + (S - aS) = (1 - a)(D + S)$$

$$a = 1 - \frac{E}{D + S}$$

Da in dieser Formel E , D und S direkt experimentell bestimmt werden können, so läßt sich auch der Absorptionskoeffizient a für jede Wellenlänge und damit auch aD und aS , d. h. die absorptiven Anteile der Doppelfärbung für jede Wellenlänge, bestimmen. Obgleich eine derartige Trennung von Absorptions- und Heterogenitätsfarben in Dispersoiden offenbar von großer theoretischer Wichtigkeit ist, so scheint sie bisher noch nie vorgenommen worden zu sein.

Schließlich sei auf ein qualitatives Kennzeichen aufmerksam gemacht, auf Grund dessen man allgemein das Vorhandensein von konsumptiven Absorptionsfarben neben Heterogenitätsfarben feststellen kann. Falls keine selektive Absorption eintritt, so müssen bei Verwendung von weißem Licht Seiten- und Durchlaßfarbe einander komplementär sein, d. h. sich wieder zu weiß ergänzen. Dies kann offenbar nicht eintreten, wenn sowohl Seiten- wie Durchgangslicht durch selektive Absorption verändert werden. Denn nehmen wir z. B. bei einer Chromolyse blaues Durchgangslicht, orangefarbenes Seitenlicht, dazu aber noch selektive Absorption im Grün an, so wird das Durchgangslicht einen violetten Ton, das Seitenlicht aber einen rotlichen haben, ganz entsprechend einer Betrachtung beider Lichtarten durch einen roten Schirm. Violett und Rot sind indessen nicht mehr komplementär, und es lassen sich auf diese Weise nicht nur Schlüsse auf das Vorhandensein von konsumptiver Absorption, sondern sogar auf die Absorptionsfarbe ziehen (durch „Subtraktion“ einer beiden gemeinsamen Farbe bis zur Entstehung eines komplementären Paares). Wir werden weiter unten, bei der Besprechung der Farbe des Tyndallkegels und der Ultramikronen, auf derartige Fälle stoßen. Ein besonders interessanter Fall tritt ein, wenn die selektive, konsumptive Absorption gerade den Wellenlängen des Seitenlichtes entspricht, d. h. gerade dessen Färbung aufhebt. In diesem Falle kann trotz ausgesprochener Durchgangsfärbung das Seitenlicht weiß oder nur schwach gefärbt erscheinen, ent-

sprechend dem nicht chromatisch gespaltenen Anteil des seitlich abgelenkten Lichtes. Auch für diesen Fall findet man gelegentlich bei Tyndallversuchen und unter dem Ultramikroskop Beispiele. In allen diesen Fällen kann man aber mit ziemlicher Sicherheit darauf schließen, daß es sich nicht um eine reine Chromolyse, sondern um gleichzeitige konsumptive Absorption usw. handelt.

Allgemein wäre zu wünschen, daß bei künftigen Untersuchungen über die Farbe submolekularer disperser Systeme stets zwei Absorptionskurven gemessen und wiedergegeben wurden. Die Absorptionskurve des durchfallenden und die des Seitenlichtes. Ist gleichzeitig auch noch die Intensitätskurve der benutzten Lichtquelle bekannt, so ist auch die obige Trennung von Absorptions- und Heterogenitätsfärbung ermöglicht.

§ 20 Farben „farbloser“ Kolloide Allgemeines. Brechungsfarben

1 Farben nichtmetallischer Dispersoide. Allgemeines

Unter nichtmetallischen Dispersoiden sollen im folgenden Systeme verstanden werden, deren disperse Phase keinen abnorm hohen Absorptions- resp. Extinktionskoeffizienten zeigt. Der Begriff „metallisch“ ist hier in a. W. nur im optischen Sinne gebraucht, und kolloide Kohle, desgleichen viele kolloide Farbstoffe wurden dementsprechend ebenfalls nicht zu den hier zu behandelnden Stoffen gehören. Vielmehr gehören hierher die zahllosen Suspensionen und Emulsionen ohne ausgesprochene Eigenfärbung, d. h. Systeme, deren disperse Phase in nicht oder grobdisperssem Zustande im sichtbaren Spektrum keine merkbare Farbe zeigten, deren Färbung vielmehr erst durch Übergang in den dispersen Zustand zustande kommt. Zu diesen Systemen gehören z. B. die Suspensionen aus wenig Mastix in viel Wasser, die typischen Emulsionen wie Eiweißlösungen, Gelatine, Kieselsäure, Seifen usw., die „kritischen“ Dispersoide bei der Verdampfung und Entmischung von Flüssigkeiten, ein Teil der flüssigen Kristalle resp. kristallinischen Flüssigkeiten usw. Es sind mit andern Worten Systeme, deren Farben ganz vorwiegend auf Heterogenitätsfärbung, d. h. auf chromolytischer Spaltung

infolge von Brechung, Spiegelung, Beugung usw. beruhen. Daß in der Tat nur durch Zerteilung zweier in nicht dispersem Zustande völlig „farbloser“ Phasen (z. B. Glas und Benzol-Schwefelkohlenstoff) mannigfaltige und ausgesprochene Farbungen entstehen können, wird aus dem folgenden zur Genüge hervorgehen.

Versucht man die Farberscheinungen derartiger Dispersoide zu klassifizieren, so erscheint als ideale Systematik die nach den optischen Prinzipien, welche von Fall zu Fall chromolytisch wirken. Es wären also Beispiele zu geben speziell für Brechungs-, Spiegelungs- und Beugungsfarben. Indessen zeigt die nähere Betrachtung konkreter Fälle, daß in den seltensten Fällen nur ein oder auch nur vorwiegend ein farbengebendes Prinzip vorhanden ist, daß vielmehr in der Regel Brechung und Spiegelung, oder Spiegelung und Beugung usw. gleichzeitig als farbbildende Faktoren auftreten, wobei noch normale konsumptive Absorption hinzukommen kann. Diese Verknüpfung ist zum Teil im Zusammenhang der genannten optischen Erscheinungen begründet, bei jeder Brechung in einem dispersem System findet notwendig auch eine Spiegelung statt usw. Ferner ist zu bedenken, daß normale, d. h. den bisher bekannten Gesetzen gehorchende Brechungen und Spiegelungen in typischen Kolloiden aus oft genannten Gründen gar nicht mehr auftreten können. Man wird im speziellen wohldefinierte Brechungs- und Spiegelungsfarben daher nur bei groberen Dispersionen erwarten können, obgleich natürlich eine Erörterung dieser Farbungen von großer Wichtigkeit auch für die Farben eigentlicher Kolloide ist. Wenn daher im folgenden zwischen Brechungs-, Spiegelungs- und Beugungsfarbungen unterschieden wird, so soll hiermit nur das vorherrschende, nicht das einzige Farbungsprinzip namhaft gemacht, sowie andererseits der tief eingreifende Einfluß des Dispersitätsgrades auf den Charakter der zugrunde liegenden optischen Vorgänge nicht vergessen werden.

2 Brechungsfarben¹⁾.

Von C Christiansen²⁾ ist ein außerordentlich interessanter, anscheinend bisher ziemlich wenig beachteter Versuch angegeben worden, in welchem disperse Systeme reine, schöne und mannigfaltige Farben zeigen, ohne daß die disperse Phase oder das Dispersionsmittel selbst eine ausgesprochene selektive Absorption (im sichtbaren Spektrum) besitzt. Pulverisiert man z. B. gutes, farbloses Glas (aber auch z. B. Kristalle von NaCl usw.) und bringt das Pulver in eine Flüssigkeit, die annähernd denselben Brechungsexponenten hat wie das Glas (z. B. in eine Mischung von Benzol und Schwefelkohlenstoff: Glas 1,52, Benzol 1,5, Schwefelkohlenstoff 1,6), so erscheint das System gefärbt. Durch Zugießen einiger Tropfen Benzol oder Schwefelkohlenstoff, d. h. durch minimale Änderungen des Brechungsvermögens des Dispersionsmittels, werden die Farben geändert, und es gelingt sogar, dem System nacheinander alle Spektralfarben zu erteilen³⁾.

Zur genaueren Orientierung seien einige Versuchsbeschreibungen von C. Christiansen wörtlich zitiert: „(Glaspulver, in Benzol mit wenig Schwefelkohlenstoff) — Nimmt man die Mischung in einem parallelepipedischen Gefaße vor, so erscheint der Himmel durch dasselbe grün, die Sprossen und die nächsten Umgebungen des Fensters erscheinen rotviolett. Ändert man durch Zugießen einiger Tropfen Schwefelkohlenstoff die Zusammensetzung der Flüssigkeit, so wird der Himmel erst gelb, dann rot, und die Sprossen werden komplementär gefärbt. Setzt man dagegen mehr Benzol hinzu, so wird der Himmel erst blau, dann violett, und die Sprossen ändern ihre Farbe in entsprechender Weise. — Bei Wiederholung dieser Versuche nimmt man zweckmäßig 5 ccm Benzol und bringt eine

¹⁾ Das Wort „Brechungsfarben“ (refraction colours) scheint von J. C. McConnel (Phil. Mag. [V], 24, Nov. 1887, 28, 272, 1889, 29, 167, 453, 1890) zum erstenmal bei der Farbenanalyse der Sonnenkorona in Gegenwart von Eisnadeln, Tropfchen usw. gebraucht worden zu sein.

²⁾ C. Christiansen, Wiedem. Ann. 23, 298 (1884), 24, 439 (1885), siehe auch M. Le Blanc, Z. f. physik. Chem. 10, 433 (1892), H. Ambronn, Ber. d. Ges. d. Wiss. Leipzig, 48, 134 (1890).

³⁾ C. Christiansen gibt an, daß man auf diese Weise ausgezeichnete, allerdings temperaturempfindliche monochromatische Filter erhalten kann.

Messerspitze gepulvertes Chlornatrium hinein. Es sinkt als weißes Pulver zu Boden. Bei Zusatz von 2 ccm Schwefelkohlenstoff und Schütteln zeigen sich die Schatten gelb, gießt man wiederholt je 1 ccm Schwefelkohlenstoff hinzu, so werden die Schatten erst rotviolett, dann blau und endlich blaugrün. Wenn die letztgenannte Färbung eintritt, ist die Flüssigkeit wieder trübe geworden, und bei weiterem Zugießen von Schwefelkohlenstoff wird das Pulver wieder weiß. Hatte man eine größere Menge von Chlornatrium genommen, so waren die Farben intensiver gewesen, es wurde dann auch das durchgegangene Licht gefärbt gewesen sein. — Ich habe in derselben Weise eine Menge von Pulvern untersucht und immer dasselbe Resultat erhalten, wenn sie einfachbrechend sind¹⁾“

Die Temperatur beeinflusst die Färbung dieser Systeme sehr wesentlich, entsprechend dem großen Temperaturkoeffizienten der Brechung von Benzol und Schwefelkohlenstoff. Besonders bemerkenswert ist der Einfluß des Dispersitätsgrades. Bei sehr feinen Pulvern nämlich (C. Christiansen gibt Durchmesser von $< 10\text{--}30\ \mu$), wie sie durch sorgfältiges Schlämmen in Petroleum erhalten werden, bleibt das hindurchgehende Licht nicht mehr monochromatisch. Das vorher als ein monochrom gefärbter Streifen erscheinende Bild eines Spektrums verbreitert sich mit zunehmendem Dispersitätsgrade und wird mehrfarbig. Ja bei den feinsten Pulvern geht nach C. Christiansen fast das ganze Spektrum wieder hindurch. — Stammt das Pulver von doppelbrechenden Kristallen, so treten zwar auch Farben auf, indessen meist nur unreine und stark mit weißem Lichte gemischte Nuancen.

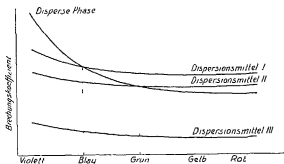
Die von C. Christiansen nur angedeutete Erklärung dieser hübschen Erscheinung beruht darauf, daß strenggenommen disperse Phase und Dispersionsmittel nur für eine resp. nur für ausgewählte Wellenlangen identische Brechungskoeffizienten haben werden, da im allgemeinen ihre Dispersionskurven²⁾ sich

¹⁾ Der Verfasser hat diese Versuche mehrfach mit gutem Erfolge für Vorlesungszwecke wiederholt. Geht man von reinem Benzol aus, so erhält man bei sorgfältigem Zusatz die Durchsichtsfarben Violett, Blau, Grün, Gelb, Rot, also eine Farbserie mit stetig zunehmender Wellenlänge.

²⁾ D. h. die Kurven, welche die Abhängigkeit des Brechungskoeffizienten von der Wellenlänge des Lichtes darstellen, siehe hier zu Kap. 7.

nur punktwise schneiden können, oder da bekanntlich auch farblose Körper (wie etwa verschiedene Gläser) sehr verschiedene Brechungswerte in verschiedenen Teilen des Spektrums zu besitzen pflegen. Stimmt z. B. der Breungskoeffizient von Dispersionsmittel und disperser Phase gerade im Blau überein, so gehen die blauen Strahlen ungehindert durch das System hin durch, die übrigen speziell gelben und roten werden dagegen seitlich gebrochen und reflektiert. Das System erscheint bei Durchsicht blau, bei Aufsicht (speziell auf dunklerem Hintergrunde) gelbrot. Bei weiterer Variation des Breungskoeffizienten des Dispersionsmittels tritt z. B. Gleichheit der Brechung

Fig. 101



im Grün auf, während die frühere Übereinstimmung im Blau wieder verschwindet, das System ist bei Durchsicht grün, bei Reflexion komplementär, d. h. rot gefärbt usw. Kurz gesagt, wir haben es hier mit einer selektiven Brechung und Reflexion zu tun, deren Charakter mit der Differenz des Breungskoeffizienten stetig variiert¹⁾.

Zur Veranschaulichung diene die schematische Fig. 101. Im ersten Fall schneidet die Breungskurve des Dispersionsmittels die entsprechende Kurve der dispersen Phase im Blau, im zweiten Fall (z. B. bei mehr Zusatz von Benzol) im Grün.

Fig. 101 erklärt auch nun weiterhin, warum nur bei kleinen Unterschieden im Brechungsvermögen ausgesprochene Brechungsfarben auftreten können. Denken wir uns z. B. ein Dispersions-

¹⁾ Siehe zur Theorie dieser Erscheinungen auch B. Walter, Die Oberflächenfarben usw. (Braunschweig 1895) S. 19 ff.

mittel (III), dessen durchschnittlicher Brechungskoeffizient stark verschieden ist von dem der dispersen Phase, so werden auch die Brechungswerte für alle einzelnen Wellenlängen stark verschieden voneinander sein. Die Dispersionskurven werden sich überhaupt nicht im sichtbaren Spektrum schneiden, und es wird bei keiner Wellenlänge Identität der Brechung eintreten können. Wir können also umgekehrt die Bedingung für das Auftreten von Brechungsfarben so definieren, daß wir sagen: Brechungsfarben können nur dann entstehen, wenn die Dispersions-(Brechungs-)kurven von disperser Phase und Dispersionsmittel sich schneiden¹⁾.

Besonders bemerkenswert erscheint nun die Feststellung, daß bei steigendem Dispersitätsgrad der Pulver die Reinheit und Ausgiebigkeit der Chromolyse abnahm²⁾. Man konnte von vornherein erwarten, daß die Chromolyse umgekehrt um so intensiver wird, je höher dispers das System ist, je häufiger also selektive Brechung und Reflexion werden. Nun kann man indessen allgemein folgern, daß die chromatische Spaltung bei mittleren Dispersitätswerten (hier bei Teilchengrößen von $> 10 \mu$) ein Maximum zeigt. Dann natürlich werden zunächst an ganz groben Pulvern nur undeutliche Farbenercheinungen auftreten. Andererseits ist aber bereits bei den Trübungserscheinungen darauf hingewiesen worden, daß bei stetig zunehmendem Dispersitätsgrade ein Trübungsmaximum auftreten muß, nämlich bei den Teilchengrößen, bei denen normale Brechung und Spiegelung aufhören, dagegen die Beugung die Hauptursache der Trübung wird (s. § 2ff). Es liegt nun nahe, Trübungs- und chromolytisches Farbungsmaximum miteinander in Zusammenhang zu bringen. Bei Teilchengrößen, bei denen die Beugung des Lichtes schon eine große Rolle spielt, muß in der Tat die Reinheit einer auf selektiver Brechung beruhenden Chromolyse erheblich abnehmen, da nunmehr auch gemischtes Licht zu einem größeren Betrage sowohl zum Durchlaß kommt,

¹⁾ Eventuell auch bei Berührung der beiden Dispersionskurven.

²⁾ C. Christiansen äußert selbst sein Erstaunen, indem er sagt: „Es muß dies als eine neue Eigenschaft des Lichtes betrachtet werden, und ich sehe darin einen Beweis dafür, daß Mischungen von feinen Pulvern und Flüssigkeiten sich unter Umständen wie Mischungen von Wasser und Alkohol verhalten, daß somit das Brechungsverhältnis der Mischung von dem der Bestandteile verschieden ist.“

als auch zur Seite abgelenkt wird. Ganz entsprechend aber der allgemeinen Abnahme der Trübungsstärke muß auch das System für die Einzelfarben wieder durchlässiger werden, um so mehr, je kleiner die abbeugenden Teilchen sind, je klarer also das System wieder wird. Während diese Erklärung für den allgemeinen Gang der Christiansenschen Versuche mit steigendem Dispersitätsgrad plausibel erscheint, ist einigermaßen verwunderlich der Umstand, daß hier ein Vorherrschen der Beugungstrübung schon bei Teilchengrößen von 10–30 μ eintreten soll. Dies erscheint nach den Ausführungen auf S. 18 ff. etwas früh, wenn man sich vergegenwärtigt, daß die Lichtwellenlängen weniger als 1 μ betragen.

In diesem Zusammenhang wäre von allergrößtem Interesse eine optische Untersuchung des von C. Paal¹⁾ bekanntlich gerade als Benzolosol usw. gewonnenen kolloiden NaCl. Allerdings wäre hier die Eigenfärbung des organischen Dispersionsmittels (Gelb bis Rot) etwas störend, so daß vielleicht die von P. P. von Weimarn²⁾ in Äther-Amylalkohol erhaltenen Systeme vorzuziehen sind. Wurden sich auch hier bei Zusatz von geeigneten Mischflüssigkeiten analoge Färbungen ergeben, so wäre das ein Hinweis, daß die Christiansenschen Versuche mit variiertem Dispersitätsgrad anders erklärt werden müssen. Überdies ist der Einfluß der Konzentration des Systems bei diesen Versuchen bisher auch noch nicht quantitativ berücksichtigt worden, so daß ein nochmaliges Studium der Chromolysen in grobdispersen Systemen in mehrfacher Hinsicht von Interesse wäre.

Daß nun in der Tat nicht nur grobdisperse, sondern auch kolloide Systeme ganz analoge Brechungsfarben zeigen können, erweist ein Präparat, mit dessen optischen Eigenschaften der Verfasser erst kurzlich bekannt wurde. Es handelt sich um den Zimtsäureäthylester³⁾, der bekanntlich spontan, ferner unter dem Einfluß von Licht usw. zu einer isokolloiden Gallerte polymerisiert⁴⁾, analog etwa Styrol \rightarrow Metastyrol,

¹⁾ C. Paal, Ber. d. d. chem. Ges. 39, 1436, (mit G. Kuhn) 89, 2859, 2865 (1906).

²⁾ P. P. von Weimarn, Koll.-Ztschr. 3, 89 (1908).

³⁾ Der Verfasser verdankt das Präparat Dr. E. Brauer-Leipzig.

⁴⁾ Siehe z. B. A. Kronstein, Ber. d. d. chem. Ges. 35, 4150, 4153 (1902). Dieser Autor hat bereits die „merkwürdige“ Färberscheinung beobachtet.

Isopren \rightarrow Kautschuk usw. Diese verschieden stark polymerisierten Systeme zeigen nun in ausgesprochenster Weise Brechungsfarben, die in jeder Beziehung denjenigen der Christiansenschen Systeme entsprechen. In einem bei ca. 10^0 nicht mehr tropfbar flüssigem Zustande sind die Farben bei Durchsicht violettrot, bei Aufsicht komplementär schon grün. Erwärmt man das Produkt, wobei es teilweise wieder flüssig wird, so wird die Durchsichtsfarbe starker rotlich und schließlich gelb, während die Seitenfarbe ausgesprochen stahlblau erscheint. Bei weiterem Erhitzen über offener Flamme bemerkt man — anfangend bei der Färbung gelb-blau — eine Trübung der vorher völlig durchsichtigen Substanz, die allmählich dick weißlich wird. Sodann findet wiederum eine Klärung statt, diesmal aber ohne merklichen Farbenwechsel, und es resultiert eine gelbliche Flüssigkeit. Beim Abkühlen entsteht nach einigen Stunden wiederum eine rotviolett-grüne Färbung, das Trübungsstadium und das gelb-blaue Stadium werden nicht durchlaufen. Allerdings ist die rotviolett-grüne Färbung meist nicht so schön wie vor dem Erhitzen, sondern wird etwas verdeckt durch den nunmehr gelblichen Farbton des Stoffes, der vermutlich ein Zeichen von Zersetzung ist¹⁾.

Die Deutung dieser Erscheinung ist anlehnend an die Versuche mit Pulvern folgende. Die polymerisierte Gallerte ist zunächst ein Isokolloid. Der unpolymersierte Ester (Dispersionsmittel) und sein Polymerisationsprodukt (disperse Phase) haben dabei einen nur sehr geringen Brechungsunterschied, andererseits aber eine verschiedene Dispersionskurve, so daß in dem oben genannten Ausgangszustand eine Übereinstimmung des Brechungskoeffizienten nur im Rotviolett vorhanden ist. Durch Erhitzen kann nun einerseits der Brechungskoeffizient beider oder einer der Phasen und damit der Schnittpunkt ihrer Dispersionskurven verändert werden, oder aber es findet gleichzeitig eine Variation des Dispersitäts- und Solvationsgrades der dispersen Phase statt, wie sich dies in der teilweisen Schmelzung der Gallerte offenbart. Während das Entstehen des milchigen Zustandes allein durch zu große Brechungsdifferenz erklärt werden kann, ist für das endgültige

¹⁾ Über weitere Versuche an diesem interessanten Stoff wird a. a. O. berichtet werden.

Klarwerden der Flüssigkeit beim Erwärmen eine kolloide Zustandsänderung (Depolymerisation) offensichtlich verantwortlich zu machen

Hierfür spricht auch, daß beim Abkühlen, dem eine erneute, aber schwache Polymerisation entspricht, zwar die Doppel- farbung rotviolett-grün wieder eintritt, nicht jedoch das trübe und das blau-gelbe Stadium, endlich aber auch nicht sofort die ursprüngliche, fast vollige Gelatinierung — Es ist nun nicht sehr wahrscheinlich, daß der Durchmesser dieser aus Polymolekeln bestehenden Teilchen der dispersen Phase oder aber der Durchmesser irgendeiner andern emulsoiden z. B. Wabenstruktur auch in diesem Falle größer ist als $10\text{--}30\ \mu$, und wir hatten hier also einen Fall von Brechungs- oder Dispersionsfarben in typisch kolloiden Systemen¹⁾

Anhangsweise sei noch darauf hingewiesen, daß bekanntlich auch die Dichte einen Einfluß auf den Wert des Brechungskoeffizienten hat²⁾. Bei Berücksichtigung dieser Abhängigkeit bietet sich eine weitere theoretische Möglichkeit für eine Farbvariation einfach durch intensive Zerteilung des betreffenden Stoffes. Denn es wurde mehrmals darauf hingewiesen, daß mit der Zerteilung einer Phase auch ihre Dichte sich nicht unerheblich zu ändern, insbesondere zuzunehmen vermag. Es erscheint nicht ausgeschlossen, daß eine eingehendere Untersuchung des Einflusses des Dispersitätsgrades derartige Wirkungen auch von Dichteänderungen auf die Qualität der Brechungsfarben wird erkennen lassen.

¹⁾ Weitere z. B. ultramikroskopische Untersuchungen sind im Gange — Es ist anzunehmen, daß nicht nur gerade der Zimtsäureäthylester das einzige polymerisierende System mit Brechungsfarben ist, und es wäre von Interesse, auch bei andern Polymerisationsprozessen möglichst farbloser Flüssigkeiten nach weiteren Beispielen für diese interessanten Erscheinungen zu suchen — Anm. b. d. Korr. Ein weiteres hierhergehöriges Beispiel ist anscheinend das Kaliumsilicofluorid, das als gallertartiger Niederschlag mit anscheinend ähnlichen „irisierenden“ Farben auftritt (siehe Abeggs Handb. d. anorg. Chem. III, 2, 309). Merkwürdigerweise zeigt das entsprechende Natriumsalz (Na_2SiF_6) die Erscheinung nicht. Auch die prachtvollen Färbungen, die man bei manchen kristallinen Flüssigkeiten beim Abkühlen ihrer Schmelzen gerade im anisotropen Gebiete beobachtet, gehören vermutlich hierher.

²⁾ Siehe z. B. O. Lummer in Muller-Pouillet, Lehrb. 2, 3, S. 270 ff. (1907) usw.

§ 21 Opaleszenz- oder Beugungsfarben

1 Allgemeines Eine der häufigsten und bekanntesten Farbenscheinungen an Dispersoiden ohne ausgesprochene Eigenfärbung, indessen mit mehr oder weniger Trübung, ist die Doppelfärbung gelb-rotlich bei Durchsicht und violett-blau bei Aufsicht. Schon Leonardo da Vinci kannte diese Farbenscheinungen sehr genau, und Goethe sah bekanntlich in ihr das „Urphänomen“ der ganzen Farbenlehre. Man bezeichnet diese Farbenscheinungen häufig als „Farben trüber Medien“, fälschlich auch als „Fluoreszenz“ oder Pseudofluoreszenz“ usw. Im folgenden soll streng der Ausdruck „Opaleszenz“ für diese Doppelfärbung trüber Dispersoide beibehalten werden, entsprechend dem besonders ausgeprägten und bekannten, wennschon vermutlich nur teilweise hierher gehörenden Farbenspiel des Opals. Es ist dabei Opaleszenz nicht gleichbedeutend mit Trübung, letzterer Name bezeichnet nur das Vorhandensein von seitlicher Strahlung ohne Rücksicht auf die Qualität oder Farbe dieser Strahlung. Über den näheren Zusammenhang zwischen Opaleszenz und Trübungsstärke vergleiche w u S 392.

In fast demselben Maße wie die Trübung ist auch die Opaleszenz unter Dispersoiden aller Art verbreitet, vorausgesetzt, daß es sich nicht um allzu grobe Dispersionen handelt. Beispiele¹⁾ für Opaleszenz bei Suspensoiden liefern z. B. die bekannten Mästraxuspensioide, kolloider Schwefel, die feinen Aufschwemmungen von Kaolin, Ton, Quarz usw., alle möglichen Niederschläge wie etwa Chlorsilber beim Entstehen, kolloides Eis in Äther oder Chloroform (siehe weiter unten) usw. Ebenso, vielleicht noch mehr verbreitet, ist Opaleszenz bei Emulsoiden und solvatisierten Kolloiden, die meisten Eiweißlösungen opaleszieren namentlich in größeren Schichten, dasselbe gilt für Kieselsäuresole und -gallerten, für „farblose“ kolloide Hydroxyde aller Art, für gereinigte Kautschuksole, ferner aber auch für kritische Flüssig-

¹⁾ Goethe gibt bereits eine Sammlung von gasförmigen, flüssigen und festen Systemen mit Opaleszenzfärbungen (Farbenlehre, Abschnitt 152ff). Siehe auch E. Brücke, l c.

keitsgemische¹⁾, kristallinische Flüssigkeiten²⁾ usw Opaleszierende flüssige Dispersoide mit gasförmiger disperse Phase sind z B Flüssigkeiten im kritischen Verdampfungspunkte Auch bei gasförmigem Dispersionsmittel und fester wie flüssiger disperse Phase beobachtet man häufig Opaleszenz Trockener, d h nicht aus dem Munde kommender Tabakrauch sieht blau aus gegen einen dunklen Hintergrund, gelb bei Durchsicht z B gegen weißes Papier Ähnliches gilt für den nicht zu konzentrierten Dampf der Lokomotive, auf die prachtvoll blau-gelb gefärbten, photochemisch erzeugten Nebel J Tyndalls ist bereits oben (S 97) aufmerksam gemacht worden Das Gelb und Rot des Sonnenauf- und -unterganges ist die Durchsichtsfarbe des komplexen Himmeldispersoids, das Blau und Violett der Feinen seine Aufsichtsfarbe Schließlich zeigen auch feste Dispersoide der verschiedensten Art Opaleszenz, es sei an Milchglas resp an das häufig durch Ausscheidungen verunreinigte Glas an den Wänden der Schmelzhafen erinnert, ferner an wasserarme Kieselsäuregele³⁾, an manche Formen von Gletschereis⁴⁾, sowie überhaupt an viele Erstarrungsformen (Glaser) homogener und molekulardisperser Systeme (z B plötzlich durch Eingießen in flüssige Luft erstarrter Schwefel, P P von Weimarn⁵⁾), an Pergamentpapier (Goethe), Seife, Paraffin usw

Von großer Wichtigkeit ist nun, daß Opaleszenzfarben auftreten, gleichgültig, welches die chemische wie die spezielle optische Beschaffenheit von disperse Phase und Dispersionsmittel ist Es ist insbesondere für den allgemeinen Effekt gleichgültig, welche Brechungskoeffizienten die beteiligten Phasen haben, vorausgesetzt, daß überhaupt

¹⁾ Siehe Wilh Ostwald, Lehrb II, 2, 682 ff

²⁾ Siehe O Lehmann, z B Die neue Welt der flüssigen Kristalle (Leipzig 1911), 245, 375

³⁾ Beim Opal treten möglicherweise neben Opaleszenz noch Interferenzfarben auf im Gefolge von lamellenartiger Struktur (siehe oben S 366)

⁴⁾ Siehe insbesondere G Quincke, Ann d Physik 18, 11 (1905), daselbst weitere Literatur

⁵⁾ P P von Weimarn, Koll-Zeitschr 6, 250 (1910), 7, 92 (1910), 8, 214 (1911), Opaleszenz ist in dieser Arbeit im Sinne von Trübung gebraucht

ein Brechungsunterschied vorhanden ist. Schon J. Tyndall¹⁾ wies auf diese ihm „auffällig“ erscheinende Tatsache hin, die angeführten Beispiele zeigen sie ohne weiteres. Hierdurch unterscheiden sich aber die Opaleszenzfarben sehr wesentlich z. B. von den im vorigen Abschnitt besprochenen Brechungsfarben. Es ergibt sich hieraus weiterhin, daß als farberzeugendes Prinzip solche optische Vorgänge für die Opaleszenz heranzuziehen sind, welche ebenfalls in gewissem Maße unabhängig sind von dem speziellen Wert des Brechungsunterschiedes. Dies sind, wie wir in § 2 ff. sehen werden, Spiegelung (in noch näher zu definierendem Umfang) und insbesondere Beugung.

2. Opaleszenz und Trübung

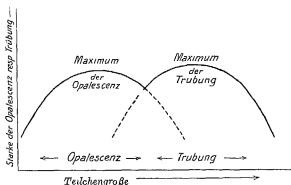
Es ist allgemein bekannt, daß Opaleszenzfarben erst bei relativ hochdispersen Systemen auftreten. E. Brücke (l. c.) gibt zahlreiche Beispiele für diese Abhängigkeit. Mikroskopisch differenzierbare Dispersoide zeigen meist keine oder nur schwache Opaleszenzfarben. Die nähere Untersuchung zeigt nun, daß Opaleszenzfarben vorwiegend in dem Dispersitätsgebiete auftreten, in welchem die Trübungsstärke mit zunehmender Zerteilung bereits wieder abnimmt.

Man erkennt den angegebenen engen Zusammenhang zwischen Opaleszenz und Trübung besonders deutlich, wenn man eine Serie von Dispersoiden mit verschiedenen Dispersitätsgraden, aber zusammengesetzt aus denselben Komponenten, auf die genannten optischen Eigenschaften hin vergleicht. Man kann sich solche Dispersoidserien nach dem Vorgang von E. Brücke z. B. dadurch herstellen, daß man zunächst eine Serie von alkoholischen Mastixlösungen verschiedener Konzentration (durch Verdünnung einer konzentrierten Lösung) darstellt und sodann gleiche Volumina dieser Lösungen möglichst schnell mit gleichen, aber größeren Mengen destillierten Wassers schüttelt. Bei den größten Mastixkonzentrationen kann man auf diese Weise Gebilde erhalten, in denen mikro- und makroskopisch große Flocken ausgeschiedenen Mastix herumschwimmen, bei sehr kleinen Mastixkonzentrationen läßt sich zuweilen, nach-

¹⁾ J. Tyndall, Phil. Mag. (4) 37, 388 (1869), siehe auch weiter unten Abschnitt 4.

dem die Flüssigkeit zu Ruhe gekommen ist, mit dem bloßen Auge kaum eine Veränderung konstatieren. Zwischen diesen Extremen finden sich nun disperse Systeme, die sehr verschiedene Grade sowohl von Opaleszenz als auch von Trübung aufweisen, und zwar findet man die am stärksten violett-rot-gelb opaleszierenden Systeme im Gebiete der kleinen Mastixkonzentrationen, die weißen, gleichzeitig undurchsichtigsten Systeme im Bereiche der großen Mastixkonzentrationen¹⁾. Da die mikroskopische Betrachtung oder auch die verschiedenen große Stabilität usw. der Gebilde zeigt, daß der Dispersitätsgrad der Mastixsuspensionen um so größer ist, je verdünnter die

Fig 102



Ausgangslösung war, so ergibt sich, daß die weißliche Trübung charakteristisch ist für relativ grobdisperse Gebilde, und daß an ihre Stelle die Opaleszenz in dem Maße tritt, in dem der Dispersitätsgrad des Systems anwächst. Mit steigendem Dispersitätsgrad macht also die Trübung gleichsam der Opaleszenz Platz, ohne daß indessen ein scharfer Sprung etwa bei einem bestimmten Dispersitätsgrad zu beobachten wäre. Schematisch lassen sich diese Verhältnisse z. B. durch beistehende Fig. 102 veranschaulichen²⁾.

¹⁾ Bei einer genaueren quantitativen Untersuchung durften natürlich nur Systeme miteinander verglichen werden, deren Endkonzentrationen in bezug auf Mastix durch Verdünnung usw. auf denselben Wert gebracht worden sind.

²⁾ Auch dieser Zusammenhang zwischen Opaleszenzfarben und

Sehr deutlich läßt sich die bezeichnete Abhängigkeit zwischen Trübungsstärke, Opaleszenz und Dispersitätsgrad bei der Herstellung von kolloidem Eis in Chloroform (durch schnelle Abkühlung) erkennen¹⁾ Bei gleicher Wasserkonzentration erhält man je nach den Versuchsbedingungen sowohl verschieden gefärbte (zwischen stark grau bis weißlich varierend), als auch verschieden stark getrubte Sole Je kleiner die Eisteilchen sind (festgestellt z B durch die Filtrierbarkeit, Stabilität usw der Sole), um so graublauer resp weniger weißlich sind auch die Flüssigkeiten Dabei entsprach stets einem blauerem Tone eine größere Durchsichtigkeit resp eine geringere Trübung

Ganz analoge Beobachtungen hat auch P P von Weimann (I 1911) z B an festen Schwefelalkosolen gemacht Stellt man ein derartiges festes Schwefelkolloid her durch Eintauchen z B einer 0 02—0 04% alkoholischen Lösung in flüssige Luft, so erstarrt das System zu einem ev wasserklaren Glas Läßt man das Glas nun langsam erwärmen, so findet zunächst ein Kondensationsprozeß des Schwefels statt, er vereinigt sich zu größeren Teilchen, es entsteht zunächst eine prachtvolle blauviolett-gelbe Opaleszenz, die allmählich aber in eine weißliche, schließlich milchweise Trübung übergeht Ist die Konzentration so gewählt, daß bei höheren Temperaturen die molekular-disperse Löslichkeit des Schwefels starker zunimmt als das Kondensationsbestreben der kolloiden Schwefelteilchen, so muß dementsprechend bei höherer Temperatur wieder eine Abnahme sowohl der Trübung als auch des Dispersitätsgrades stattfinden Gleichzeitig aber findet wieder eine Zunahme der Opaleszenzfärbung statt, so daß bei höherer Temperatur zum zweiten Male schon blauviolett-gelbe Opaleszenz auftreten und wieder verschwinden kann Dies Beispiel ist besonders instruk-

Trübung war schon Goethe bekannt „Wird dagegen durch ein trübes, von einem darauffallenden Lichte erleuchtetes Mittel die Finsternis gesehen, so erscheint uns eine blaue Farbe, welche immer heller und blasser wird, je mehr sich die Trübe des Mittels vermehrt, dagegen immer dunkler und satter sich zeigt, je durchsichtiger das Trübe werden kann, ja bei dem mindesten Grad der reinsten Trübe als das schönste Violett dem Auge fühlbar wird“ (Farbenlehre, Abschn 151, auch 167 usw)

¹⁾ Wo Ostwald, Koll-Zeitschr 6, 188 (1910)

tiv, da es zweimal an ein und demselben System den Zusammenhang zwischen Opaleszenzfarben, Trübungsstärke und Dispersitätsgrad zeigt

Es geht aus diesen Schilderungen ganz besonders deutlich hervor, daß scharf zwischen Opaleszenz und Trübung unterschieden werden muß, da das Maximum der ersteren stets an anderer Stelle, bei höheren Dispersitätswerten zu liegen pflegt als das Maximum der Trübung

3 Ultraviolette Opaleszenz

Oben (§ 113) wurde darauf hingewiesen, daß mit größter Wahrscheinlichkeit auch die ultravioletten Strahlen zur diffusen Abbeugung in Dispersoiden gelangen und damit einen ultravioletten Tyndallkegel ergeben können. Diese ultraviolette Heterogenitätsfärbung ist von ganz besonderem Interesse darum, weil sie gemäß der Theorie der Beugungstrübung schon bei außerordentlich hochdispersen Systemen auftreten kann. Nun ist bekannt, daß viele im sichtbaren Spektrum farblose Stoffe ausgesprochene „Färbung“, d. h. Lichtschwächung im Ultraviolett zeigen. Handelt es sich um hochmolekulare Stoffe, so kann aber diese scheinbare Absorption möglicherweise nur eine Beugungsfärbung, d. h. nicht konsumptiver, sondern nur chromolytischer Natur sein. Es wäre dies, wie erörtert, nachzuweisen durch Feststellung und Messung ultravioletter Tyndallkegel, d. h. durch Messung der Aussendung ultravioletter Strahlen senkrecht zu den beleuchtenden Strahlen.

Ganz besonders nahe liegt es nun, in farblosen Kolloiden nach solchen ultravioletten Absorptionsfarben zu suchen resp. die bereits gefundenen „Absorptionsfarben“ im Ultraviolett zu analysieren in bezug auf ihren eventuellen Heterogenitätscharakter. Da bisher mit Bewußtsein ein ultravioletter Tyndallkegel überhaupt noch nicht studiert wurde, so ist natürlich auch diese Verknüpfung eine noch zu lösende Aufgabe. Es sei hervorgehoben, daß natürlich nicht erwartet werden kann, alle ultravioletten Farben farbloser Kolloide als ultraviolette Opaleszenzfarben deuten zu können. Es ist selbstverständlich, daß auch in Kolloiden echte selektive Absorptionen im Ultraviolett auftreten werden, ebenso wie im sichtbaren Spektrum. Auf der andern Seite ermöglicht aber vielleicht die Hervorhebung des chromolytischen Färbungsprinzips auch für das Ultravio-

lett eine Deutung, z. B. in der Änderung der ultravioletten Färbung mit der Konzentration, dem Dispersitätsgrad usw. Die Überschrift des vorliegenden Abschnittes ist also nur als ein Programm aufzufassen.

Am meisten studiert wurden bisher — natürlich ohne Unterscheidung zwischen konsumptiver Absorption und chromolytischer Färbung — die ultravioletten Färbungen von Eiweißsolen. Aus der prächtigen Monographie von Ch. Dhéré¹⁾ seien folgende Beispiele erwähnt.

Allgemein ergab sich, daß alle eigentlichen Eiweißstoffe (Ovalbumin, Serumalbumin, Serumglobulin, Edestin, Globin usw.) bei geeigneter Konzentration und Schichtdicke die ultravioletten Strahlen innerhalb der Wellenlängen 2927 und 2612 Angström (2927—2611 μ) auslöschen. Fig. 103 bis 106 geben hierfür einige Beispiele. Sie stellen Photographien (Positive) dar, deren einzelne horizontale Streifen von oben nach unten immer größeren Schichtdicken und demzufolge immer starkerer Auslöschung entsprechen. Der oberste Streifen enthält das Vergleichsspektrum. Das Gebiet der in den Figuren wiedergegebenen Wellenlängen liegt zwischen 0,396 und 0,200 μ . Neben der allgemeinen, für alle untersuchten Eiweißstoffe charakteristischen ultravioletten Färbung, zeigen die Figuren sekundäre spezielle Verschiedenheiten von Stoff zu Stoff. Außer dieser charakteristischen ultravioletten „Absorptionsbande“ findet, wie der Vergleich mit dem Normalspektrum lehrt, gleichzeitig auch im äußersten Ultraviolett eine Auslöschung statt, die sich stark mit steigender Schichtdicke nach den größeren Wellenlängen verschiebt, um schließlich mit der „Absorptionsbande“ zusammenzufallen. Auch die Absorptionsbande selbst verschiebt sich mit steigender Schichtdicke (oder Konzentration) nach den größeren Wellenlängen.

Besonders interessant ist der Einfluß minimaler Säure- und Alkalimengen auf die ultraviolette Färbung. In allen untersuchten Fällen rückt die Auslöschung nach links (zu den größeren Wellenlängen), in der Richtung sauer \rightarrow neutral \rightarrow alkalisch.

¹⁾ Ch. Dhéré, *Recherches spectrales sur l'absorption ultra-violette* etc. Fribourg 1909 (dasselbst weitere Literatur). Vergl. auch K. Kayser, *Handb. d. Spektroskop.* Bd. III.

Speziell die Verstärkung durch minimale Alkalizusätze erscheint charakteristisch. Beim Ovalbumin (Fig 103) geht aus den Angaben von Ch Dhéré hervor, daß die saure Lösung leicht getrübt, die neutrale fast klar und die alkalische mit dem bloßen Auge völlig klar war. Man konnte hieraus vielleicht schließen, daß Ovalbumin in saurer Lösung am grobsten, in alkalischer am höchsten dispers war. Indessen darf nicht vergessen werden, daß die Trübung nicht nur vom Dispersitätsgrad, sondern u. a. auch von der Brechungsdifferenz abhängt, und daß z. B. ein hoch disperses solvatisiertes Emulsoid trüber sein kann als ein weniger disperses, wenn nämlich das grobe System starker solvatisiert ist und damit eine kleinere optische Differenz zum Dispersionsmittel aufweist. Solche Verhältnisse liegen nun vermutlich auch hier vor. Alkalalbumin ist (unter den Versuchsbedingungen Dhérés) zweifellos starker hydratisiert als Saureeierweiß, und daher, trotz geringerer Brechungsunterschiedes zum Dispersionsmittel, wahrscheinlich grober dispers als neutrales und saures Ovalbumin. Es scheint demnach, als wenn sich die ultraviolette Auslöschung mit abnehmendem Dispersitätsgrade nach den größeren Wellenlängen ausbreitet¹⁾.

Mit allem Vorbehalt sei darauf hingewiesen, daß letztere Beziehung für die Mitwirkung von Chromolyse auch bei der Lichtschwächung im Ultraviolett und damit für die Möglichkeit von ultravioletter Opaleszenz spricht. Alle weiteren Schlüsse hängen indessen ab von dem experimentellen Studium zunächst einmal des ultravioletten Tyndallkegels.

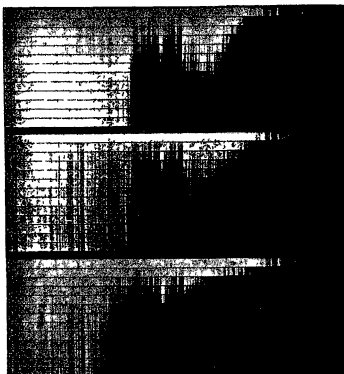
Als ein weiteres interessantes Beispiel von Auslöschung im Ultraviolett sei das Verhalten von fester Gelatine erwähnt. Nach den klassischen Untersuchungen von V. Schumann²⁾ löscht feste Gelatine das Ultraviolett in ganz abnorm starker Weise aus, im Gegensatz zu flüssigen Gelatinesolen, die nach Ch. Soret³⁾, Ch. Dhéré usw. (siehe oben) wenigstens in kleinern Konzentrationen kein übermäßig großes Auslösch-

¹⁾ Eine entsprechende Parallelisierung der Albumosen (Hetero-, Proto-, Deuteroalbumosen, Peptone usw.) ergibt nach den Versuchen von Ch. Dhéré kein eindeutiges Resultat.

²⁾ V. Schumann, Ber. d. Wien. Ak. d. Wiss. 102, II, 415, 625, 994 (1893).

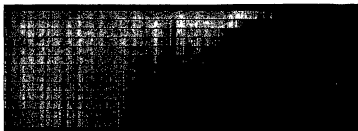
³⁾ Ch. Soret, Arch. Scienc. nat. (III), 10, 429 (1883).

Fig 103



Ausloschung im Ultraviolett von Ovalbumin nach Ch Dheré
(Von oben sauer, neutral, alkalisch)

Fig 104



Ausloschung im Ultraviolett von β -Gelatine nach Ch Dhéié

Fig 105 Ausloschung im Ultraviolett v Serumalbumin nach Ch Dhéré
(Von oben sauer, neutral, alkalisch)

Fig 106 Ausloschung im Ultraviolett v Serumglobulin nach Ch Dhéré
(Oben neutral, unten alkalisch)

Fig 105

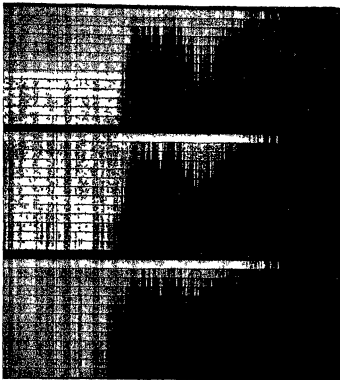
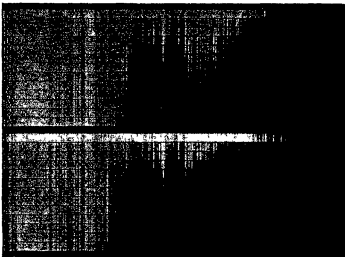


Fig 106



vermögen im Ultraviolett haben. Nach V. Schumann genügt indessen eine $130\ \mu$ dicke Gelatinehaut, um das Ultraviolett praktisch völlig, d. h. vom Beginn des sichtbaren Spektrums an, auszuschalten. Schon eine Gelatinehaut von $40\ \mu$, d. h. von kolloider Dicke, löscht namentlich das äußerste Ultraviolett „in ganz ungeahntem Maße“. Eine Gelatinefolie von nur ein Zehntel der Dicke des Überzugs einer gewöhnlichen Trockenplatte hält bereits alle Strahlen zurück, die kleiner sind als $2265\ \mu$ (die kleinsten von Schumann nachgewiesenen Strahlen haben ca. $100\ \mu$ Wellenlänge). Eine $130\ \mu$ dicke luftgetrocknete Gelatinehaut wurde also in bezug auf ultraviolette Lichtschwächung eine Schicht von 23 mm Dicke der 5%igen Gelatinelösung nach Dhéré entsprechen. Während aber die Gelatinefolie nach V. Schumann das ganze Ultraviolett auslöscht, läßt nach Ch. Dhéré (l. c. S. 63) eine flüssige Schicht von 20 bis 24 mm praktisch noch fast alle Strahlen bis zur Wellenlänge 2455 hindurch, erst gerade bei dieser Schichtdicke ($2\frac{1}{2}$ mm) beginnt ein scharfes „Absorptionsband“ innerhalb der Wellenlängen 2704–2628. Es geht aus diesem Vergleich deutlich hervor, daß nicht nur die Menge der Gelatine resp. das Produkt aus Konzentration und Schichtdicke, sondern auch ihr kolloider Zustand (Sol oder Gel)¹⁾ für die Lichtschwächung im Ultraviolett in Rücksicht gezogen werden muß. Wie ersichtlich, wurde hier ein Studium der eventuellen Variationen des Verhaltens im Ultraviolett mit Zustandsänderungen emulsoider Kolloide (z. B. mit der Gelatinierung) von großem Interesse sein.

Ebenfalls wäre eine Untersuchung kolloider Kieselsäure in verschiedenen Zuständen interessant im Hinblick auf die bekannte Durchlässigkeit des Quarzes für diese Wellenlängen²⁾.

¹⁾ Der obige Vergleich gilt nur in erster Annäherung, da Ch. Dhéré, gerade um die Gelatinierung zu verhindern, seine Gelatine durch Erhitzen wenigstens teilweise in β -Gelatine umgewandelt hat.

²⁾ Erwähnt sei noch, daß ganz allgemein organische Kolloide aller Art, wie sie z. B. in den Abwässern auftreten, nach den Untersuchungen von Courmont und Nogier (Compt. rend. 149, 364, 1909) sehr wenig durchlässig für Ultraviolett sind und auf diese Weise die Sterilisation der Abwässer mittels ultravioletterm Licht erheblich erschweren. Gleiches gilt übrigens für ganze Organismen resp. Gewebe (siehe z. B. E. Hertel, Verworn's Arch. f. allg. Physiologie, 1912).

**4 Quantitative
Messung von
Opaleszenzfärben**

Die Opaleszenzfärben nicht „metallisch“ absorbierender Dispersoide sind mehrfach näher untersucht worden, z B von E Brücke¹⁾, J Tyndall²⁾, N Manz³⁾, W de W Abney und E R Festing⁴⁾, E L Nichols⁵⁾, K Angstrom⁶⁾, A Lampa⁷⁾, A Hurion⁸⁾, W Spring⁹⁾, Compan¹⁰⁾, E Müller¹¹⁾ u a. Bedauerlicherweise ist nur von einem einzigen Autor (E L Nichols) gleichzeitig die Farbe des Seitenlichtes bestimmt und damit eine Unterscheidung zwischen Absorptions- und Heterogenitätsfärben (entsprechend den Ausführungen von S 379) ermöglicht worden.

Am häufigsten untersucht wurde die Durchsichtsfarbe der nach dem Voigang von E Brücke (siehe oben) dargestellten Mastixsuspensioide. Folgende Tab 55 enthält eine besonders vollständige Versuchsreihe von N Manz, die von A Lampa, E Müller usw erhaltenen Werte geben ein völlig übereinstimmendes Bild (siehe auch folgenden Abschnitt). Eine Veranschaulichung der Manzschen „Durchlaßkurven“, welche die Bruchteile des für jede Wellenlänge hindurchgelassenen Lichtes angeben (Intensität des einfallenden Lichtes = 1), bietet Fig 107 auf S 404.

Man sieht wie das System stark durchlässig ist für Rot und Gelb, dagegen sehr wenig für Blau und Violett. Mit steigender Konzentration tritt die Durchlässigkeit für Rot verhältnismäßig starker zutage, konzentrierte Mastixdispersioide (oder solche in großen Schichten) werden also vorwiegend rot aussehen, während bei verdünnten die Durchlaßfarbe mehr gelb-

¹⁾ E Brücke, Poggendorfs Ann d Physik 58, 363 (1853)

²⁾ J Tyndall, Philos Mag (4) 87, 388 (1869)

³⁾ N Manz, Spektro-photometrische Unters an trüben Medien Inaug-Diss Marburg 1885

⁴⁾ W de W Abney u E R Festing, Proc Roy Soc Lond 40, 378 (1886)

⁵⁾ E L Nichols, Trans Kansas Acad Sci 10 (1886) (dem Verf nicht zugänglich gewesen)

⁶⁾ K Angstrom, Ann d Physik 86, 715 (1889)

⁷⁾ A Lampa, Ber d Wien Ak 100, II A, 730 (1891)

⁸⁾ A Hurion, Compt rend 112 1431 (1891)

⁹⁾ W Spring, Rec Trav Chim Pays-Bas 18, 1 (1899)

¹⁰⁾ Compan, Compt rend 128, 1226 (1899)

¹¹⁾ E Müller, Ann d Physik 24, 1 (1907)

lich sein wird. Dieser Einfluß der Konzentration resp. Schichtdicke auf die Färbung trüber Medien war bereits Goethe¹⁾ bekannt.

Für die selektive Lichtschwächung in Mastixsuspensionen liegt weiterhin eine interessante Arbeit von W. de Abney²⁾.

Tab. 55
Lichtdurchlässigkeit von Mastixsuspensionen
(nach N. Manz)

| Skalenteile des Photo- meters | λ | I Konz. 1 | II ³⁾ 55 | III 32 | IV 23 |
|-------------------------------------|-----------|-------------------|------------------------|-----------|----------|
| 15 | 73 μ | 0 648 | 0 298 | 0 110 | 0 028 |
| 20 | 72 | 575 | 254 | 087 | 022 |
| 25 | — | 554 | 195 | — | — |
| 30 | 68 | 466 | 155 | 063 | 019 |
| 35 | — | — | — | 057 | 015 |
| 40 | 66 | 372 | 118 | 055 | 009 |
| 50 | 63 | 341 | 100 | 040 | 007 |
| 60 | 61 | 323 | 076 | 028 | 004 |
| 70 | 59 | 272 | 073 | 023 | 003 |
| 80 | 57 | 256 | 050 | 015 | 002 |
| 90 | 56 | 201 | 043 | 014 | 001 |
| 100 | 55 | 190 | 039 | 008 | 001 |
| 110 | 53 | 160 | 025 | 005 | |
| 120 | 52 | 135 | 021 | 005 | |
| 130 | 51 | 121 | 018 | | |
| 140 | 50 | 114 | 011 | | |
| 150 | 49 | 112 | 006 | | |
| 160 | 48 | 105 | | | |
| 170 | 47 | 095 | | | |
| 180 | 46 | 054 | | | |
| 190 | — | 040 | | | |
| 200 | 45 | 035 | | | |
| 210 | — | 025 | | | |
| 220*) | — | 025 ²⁾ | | | |

1) Goethe, Zur Farbenlehre, Abschn. 150 ff.

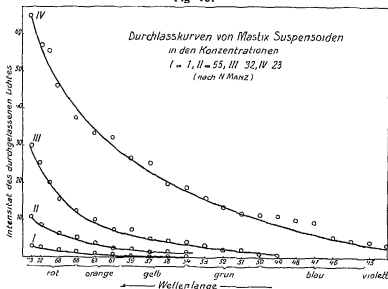
2) Druckfehler bei N. Manz.

Tab 56
 Bolometrische Lichtdurchlässigkeit von Mastixsuspensionen
 (nach W de Abney und E R Festing)

| λ | A Mastix- sol | B Disper- sionsmittel (rein) | $\frac{B}{A}$ beob | $\frac{B}{A}$ berechnt | λ | A' Mastix- sol | B' Disper- sionsmittel (rein) | $\frac{B'}{A'}$ beob | $\frac{B'}{A'}$ berechnt |
|-----------|---------------------|---------------------------------------|--------------------|------------------------|-----------|----------------------|--|----------------------|--------------------------|
| 524 μ | 3 25 | 14 | 4 31 | 4 20 | 591 μ | 2 | 35 | 17 5 | 17 75 |
| 558 | 6 5 | 20 5 | 3 15 | 3 15 | 636 | 5 | 46 5 | 9 30 | 9 18 |
| 609 | 12 | 29 5 | 2 47 | 2 42 | 663 | 12 5 | 66 | 5 28 | 5 25 |
| 652 | 20 | 38 | 1 90 | 1 91 | 774 | 27 5 | 89 | 3 24 | 3 35 |
| 684 | 27 | 48 | 1 77 | 1 77 | 877 | 46 | 108 | 2 35 | 2 35 |
| 720 | 38 5 | 63 | 1 63 | 1 63 | 960 | 47 5 | 99 | 2 03 | 2 02 |
| 762 | 45 | 68 | 1 51 | 1 50 | 1040 | 55 | 101 5 | 1 89 | 1 83 |
| 813 | 54 5 | 77 | 1 51 | 1 41 | 1130 | 53 | 89 | 1 68 | 1 68 |
| 877 | 64 | 85 | 1 33 | 1 33 | 1230 | 28 | 48 | 1 60 | 1 62 |
| 960 | 58 | 73 | 1 26 | 1 26 | 1320 | 13 | 20 | 1 54 | 1 56 |
| 1070 | 72 | 85 | 1 19 | 1 21 | | | | | |
| 1170 | 39 5 | 45 | 1 14 | 1 12 | | | | | |

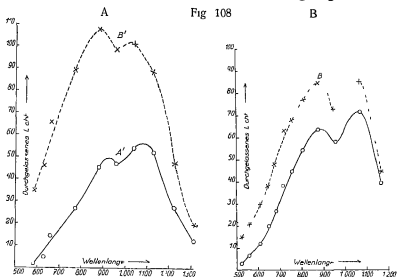
und E R Festing (l c) vor, in der auf bolometrischem Wege mittels eines Thermoelementes die Intensität einzelner hindurchgehender Wellenlängen bestimmt wurde. Die Untersuchung ist besonders interessant, weil sie sich weit in das ultrarote Gebiet hinein erstreckt. Tab 56 und Fig 108 A u B geben die Resultate zweier Versuchsreihen, bei denen neben dem Dispersoid auch das reine Dispersionsmittel (Wasser+Alkohol) untersucht wurden. Je höher der Ausschlag des Thermoelemen-

Fig 107



tes, um so größer ist die Intensität der durchgelassenen Strahlung. Man findet wieder im sichtbaren Gebiet eine mit der Wellenlänge zunehmende Durchlässigkeit für Gelb und Rot (ganz analog den photometrischen Messungen), und sodann eine selektiv variierende Durchlässigkeit im ultravioletten Licht bis etwa zu den Wellenlängen 1300—1400, hier beginnen wieder Dispersoid wie Dispersionsmittel undurchlässig zu werden. A' ist das konzentriertere Mastixsuspensoid, B' das alkoholreichere Dispersionsmittel. Man sieht besonders in Fig 108 B, also beim konzentrierteren System, die stärkere Lichtschwächung des Suspensoids gegenüber dem Dispersionsmittel allein (Über die Bedeutung der letzten Spalten siehe den folgenden Abschnitt).

In Fig 109 bis 113 sind nun die Durchlaßkurven einer ganzen Anzahl weiterer opaleszierender Dispersoide nach den Messungen von N Manz wiedergegeben¹⁾ Völlig dem Mastix analoge und damit für trübe Medien charakteristische Kurven geben die Suspensioide von Schellack, Myrrhenharz, Bleikarbonat, Bariumsulfat, Kalziumoxalat, denen sich auch das in verdünnter Lösung annähernd suspensioide Seifenhydrosol anschließt. Bemerkenswert erscheint beim Kalziumoxalatsol die geringe Krum-



mung resp der fast geradlinige Verlauf der Kurven. Ganz sonderbare resp bemerkenswerte Kurven zeigt Milch, insofern als aus der Konstanz der Lichtschwächung im ganzen Spektrum hervorgeht, daß Milch gar keine Heterogenitätsfarbung besitzt. Dies scheint der täglichen Erfahrung der „blauen“ Milch auf dunklem Hintergrunde zu widersprechen. Zu bemerken ist indessen, daß es sich hier um sehr große Verdünnungen handelt (2—6 Tropfen auf 25 ccm). Möglicherweise sind aber für das Auftreten von ausgesprochenen Opaleszenzfärbungen doch wesentlich größere Konzentrationen notwendig als die hier verwandten²⁾.

¹⁾ Das Zahlenmaterial muß in der Originalabhandlung eingesehen werden.

²⁾ Schon N Manz weist darauf hin, daß die „Farblosigkeit“ sehr verdünnter Milch dieses System zu einem idealen Schirm für Intensitätsvariationen des gemischten Lichtes macht.

Schließlich zeigt die Fig 114 noch die Durchlaßkurven einer Anzahl fester Dispersoide Hausenblase, Wachs und Glycerinseife Hier handelt es sich nun um Systeme,

Fig 109

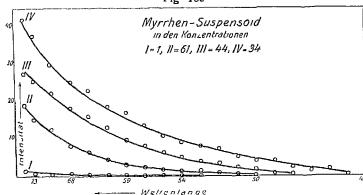


Fig 110

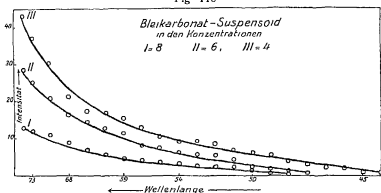
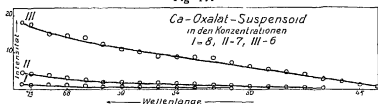


Fig 111



die deutlich neben Opaleszenzfärbungen konsumptive Absorptionsfärbungen zeigen. Das Vorhandensein der Opaleszenz geht aus dem allgemeinen Abfall der Kurven, insbesondere für Grün,

Blau und Violett, hervor Wachs und Glycerinseife haben ein ausgesprochenes Maximum für Orange-Gelb, während Hausenblase außer diesem Maximum noch ein zweites im Grün hat Sodann aber zeigen alle drei Systeme eine ganz ausgesprochene Lichtschwächung im äußeren Rot, ein Verhalten, für das bei den hier geschilderten flüssigen Dispersoiden kein Analogon zu finden ist Es geht hieraus hervor, daß die Farben letzterer Systeme sicher nicht reine Opaleszenzfalten sind, wohl aber

Fig 112

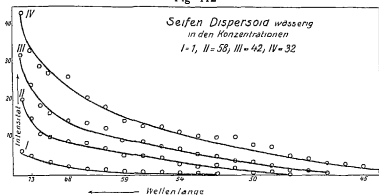


Fig 113

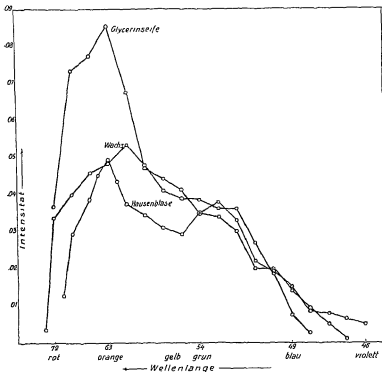


anscheinend Gemische darstellen sowohl von Heterogenitäts- als auch von Absorptionsfarben

Es erscheint zweifellos, daß unter den genannten zahlreichen untersuchten Systemen mit Opaleszenzfalten auch solche kolloiden Dispersitätsgrades vorhanden waren, z B unter den Mastixsuspensoiden Ein systematisches Studium der Variationen dieser Farben mit spezieller Berücksichtigung des Dispersitätsgrades steht indessen noch aus Es verdient hervorgehoben zu werden daß eine nähere Untersuchung z B der wichtigen

Kieselsauresole, der kolloiden (farblosen) Metallhydroxyde, der Eiweißsole z B des Kaseins usw unter verschiedenen Bedingungen, Zusätzen usw von großem Interesse wäre. Desgleichen fehlen systematische Untersuchungen über den Einfluß der Konzentration, der Temperatur und insbesondere des Dispersitätsgrades (siehe hierzu den folgenden Abschnitt)

Fig 114



5. Theorie der Opaleszenzfarben

Sehen wir von den unbestimmteren, mehr qualitativen Vorstellungen eines Newton, Leonardo da Vinci, Goethe usw über das Zustandekommen der Opaleszenzfarben ab, so finden wir die Theorie dieser Farben entwickelt in den Arbeiten von R Clausius¹⁾, E Brücke²⁾,

¹⁾ R Clausius, Poggendorfs Ann 72, 294 (1847), 76, 161, 188 (1849) 88, 543 (1853), Crelles Journ f Math 84, 122 (1847), 36, 135 (1848)

²⁾ E Brücke, Ber Wien Ak d Wiss 8, 195, 209 (1852), 9, 530 (1852), Poggendorfs Ann 88, 363 (1853)

E Lommel¹⁾ und Lord Rayleigh²⁾ Zum größeren Teil sind diese Theorien bereits oben bei Besprechung der Theorie der Trübung erörtert worden (siehe S 79 ff), so daß die folgenden Bemerkungen genügen mögen

Von R Clausius wurden die Farben trüber Medien (insbesondere das Goethesche Blau) zurückgeführt auf Interferenz Mit spezieller Bezugnahme auf das Blau des Himmels nahm dieser Forscher die Existenz durchsichtiger Teilchen z B Wasserblaschen an, in denen durch zweimalige Reflexion an der Innen- und Außenseite der Teilchen ganz analog wie bei den Newtonschen Farben dünner Blättchen eine Phasenverschiebung des Lichtes eintritt Dabei wird die Größe der Teilchen resp die Dicke der Bläschenwände als außerordentlich klein, d h als minimal angenommen, um das sog Blau erster Ordnung der Newtonschen Farbenringe zu ergeben Es wurde hieraus folgen, daß die Opaleszenzfarben nach R Clausius Interferenzfarben sind, unter der speziellen Annahme, daß die reflektierenden, durchsichtig angenommenen Teilchen minimale Durchmesser haben und außerdem annähernd gleich groß sind Werden die Teilchen groß und gleichzeitig verschiedenen (anisopsegmatisch), so entstehen durch Mischung der verschiedenen Interferenzfarben die grauen und weißlichen Farben groberer Dispersoide z B der Wolken Für die Abhängigkeit der Wellenlänge des durchgelassenen Lichtes entwickelt R Clausius eine Formel, welche die Intensität des durchgelassenen Lichtes folgendermaßen mit Schichtdicke und Wellenlänge verknüpft

$$J = J_0 e^{-\frac{k}{\lambda}}$$

Hierbei ist J die Intensität des durchgelassenen Lichtes, J_0 diejenige des hineingesandten, λ seine Wellenlänge, k eine Konstante und e die Basis des natürlichen Logarithmus

Es sei gleich hier betont, daß die Clausiussche Theorie der Opaleszenzfarben sich sowohl theoretisch wie experimentell nur als beschränkt gültig erwiesen hat Zunächst gelten für sie alle die Einwände, die oben (S 364) für das Zustandekommen

¹⁾ E Lommel, Grunerts Arch 36 (1861) Poggend Ann 131 (1867)

²⁾ Lord Rayleigh (Strutt), Philos Mag [4] 41, 1076, 244, 447 (1871), (5) 12, 86 (1881), 47, 375 (1899)

reiner Dispersoidfärbungen überhaupt durch Interferenz erhoben worden sind. Ferner wird in ihr, worauf E. Brücke speziell hinweist, dem wichtigen Einfluß des Dispersitätsgrades auf die Opaleszenz nicht Rechnung getragen. Insbesondere aber sollte man auf Grund der Clausius'schen Theorie eine starke Abhängigkeit der Opaleszenz vom Brechungsverhältnis der Phasen erwarten, was nach S. 391 zweifellos nicht der Fall ist. Ferner waren an ein und demselben System nicht nur die Farben Blau-Gelb, sondern je nach dem Dispersitätsgrade auch andere Farbenpaare zu erwarten, da eine Homogenität der Teilchengröße nicht nur bei den hochst dispersen Teilchen erwartet werden kann. Die vorliegende kurze Schilderung der Clausius'schen Theorie erfolgt daher wesentlich nur darum, weil diese Theorie eine große Rolle gespielt hat, und weil sie in speziellen Fällen von Dispersoiden, bei denen die Bedingungen für Interferenzfarben günstiger liegen, in modifizierter Form zukünftig vielleicht wieder eine Rolle spielen kann (siehe S. 365, 440 usw.).

Eine andere einfachere und weniger in sich widerspruchsvolle Theorie der Opaleszenzfärbungen gab E. Brücke (I c) in einer durch begriffliche Klarheit besonders ausgezeichneten Arbeit. Bereits oben (S. 12 usw.) wurde erwähnt, daß bei jeder Brechung und Spiegelung eine Chromolyse eintreten muß, da bekanntlich die kurzwelligen violetten und blauen Strahlen starker brechbar und infolgedessen gleichzeitig auch starker reflektierbar sind. „Bei jeder Reflexion also von gemischtem Licht, — tritt eine chromatische Zerlegung in der Weise ein, daß der gebrochene Strahl relativ mehr Licht von langer, der zurückgeworfene mehr Licht von kurzer Schwingungsdauer enthält als der einfallende. Bei einer einmaligen Reflexion ist dieser Unterschied so gering, daß er in der Regel gar nicht beachtet wird, er entgeht indessen dem Auge des Malers nicht, der sehr wohl weiß, daß er seine Spiegelungen immer in einem etwas blauerem Tone halten muß als die Objekte, von denen das gespiegelte Licht ausgeht. Denken wir uns aber, daß der ersten Reflexion eine zweite, dritte, vierte usw. folge, so wird die Intensität des zurückgeworfenen Strahles immer mehr abnehmen, aber auch seine Farbe sich immer mehr von der des ursprünglichen entfernen, indem die Strahlen von kurzer Schwingungsdauer (violett und blau)

in ihm immer mehr das Übergewicht erlangen“ (E. Brücke, I c S 365 ff)

Mathematisch läßt sich diese Folgerung mit Hilfe der Fresnelschen Formeln über den Zusammenhang zwischen Brechung und Spiegelung folgendermaßen darstellen. Ist A_i die Amplitude des einfallenden Lichtes, A_r diejenige des reflektierten, i der Einfallswinkel und ϱ der Brechungswinkel, so gilt die Gleichung

$$A_r^2 = \frac{1}{2} A_i^2 \left[\frac{\sin^2(i - \varrho)}{\sin^2(i + \varrho)} + \frac{\operatorname{tg}^2(i - \varrho)}{\operatorname{tg}^2(i + \varrho)} \right]$$

Setzt man die Intensität des einfallenden Lichtes gleich $= 1$, so ergibt sich für diejenige des reflektierten Lichtes $= J_r$

$$J_r = \frac{1}{2} \left[\frac{\sin^2(i - \varrho)}{\sin^2(i + \varrho)} + \frac{\operatorname{tg}^2(i - \varrho)}{\operatorname{tg}^2(i + \varrho)} \right] \quad (1)$$

Bei senkrechtem Einfall des Lichtes geht diese Formel über in die einfache

$$J_r = \left(\frac{n - 1}{n + 1} \right)^2 \quad (2)$$

in der J_r die Intensität des reflektierten Lichtes (die Intensität des auffallenden gleich 1 gesetzt) und n der Brechungsexponent $\left(= \frac{\sin i}{\sin \varrho} \right)$ ist

Der Wert der rechten Seite von Gleichung (1) wird nun offenbar um so größer, je größer die Differenz $(i - \varrho)$ und je kleiner die Summe $(i + \varrho)$ ist, d. h. allgemein je kleiner ϱ wird. Nun ist bekanntlich der Brechungswinkel ϱ um so kleiner, je größer das Brechungsvermögen des betreffenden Lichtes ist, dementsprechend wächst auch die Differenz $(i - \varrho)$ mit steigender Brechbarkeit der Strahlen. Andererseits steigt aber auch der Wert der beiden Brüche, je kleiner ihr Nenner wird, d. h. bei größerem Brechungsvermögen und entsprechend kleinerem Brechungswinkel wird auch die Summe $(i + \varrho)$ kleiner, und damit der Wert der beiden Brüche größer. Ebenso wird in Gleichung (2) J_r natürlich um so größer, je größer i resp. je kleiner ϱ , je größer also $n = \frac{\sin i}{\sin \varrho}$ wird. Es ergibt sich also, daß unter allen Umständen die stärker brechbaren (violetten und blauen) Strahlen auch stärker reflektiert werden müssen, so lange nicht

totale Reflektion für alle Strahlensorten eintritt. Um ein Zahlenbeispiel zu geben, werden bei einmaliger senkrechter Reflektion auf Wasser die violetten Strahlen des reflektierten Lichts um ca. 5% verstärkt gegenüber den roten Strahlen¹⁾

Die Bruckesche Theorie der Opaleszenzfärbung faßt die letzteren also auf als Reflektionsfarben, wie sie sich infolge der stärkeren Reflektierbarkeit der violetten und blauen Strahlen als das Resultat einer Reflektionschromolyse ergeben. Die Theorie hat offenbar den großen Vorzug, daß sie für Systeme beliebigen Dispersitätsgrades gilt, so lange in diesen Systemen normale Brechungs- und Spiegelungsvorgänge eintreten können. Dabei nimmt die Intensität der chromolytischen Färbung naturgemäß zu mit steigendem Dispersitätsgrad. E. Brücke hebt diesen Punkt selbst mit Nachdruck hervor und gibt einige Beispiele für diesen Zusammenhang. So war die Opaleszenzfärbung sehr gering bei Suspensoiden von oxalsaurem Kalk, schon stärker bei Bariumsulfatsystemen, besonders schon aber bei mit Ammoniak versetzten Aluminiumsalzlosungen. Die mikroskopische Analyse ergab, daß der oxalsaurer Kalk die Form eines grobkörnigen kristallinischen Niederschlages hatte, während das Bariumsulfat viel feinkörniger und das Aluminiumhydroxyd teilweise auch bei den stärksten Vergrößerungen undifferenzierbar war.

Auf der anderen Seite wäre indessen nach der Bruckeschen Theorie ein viel größerer Einfluß der speziellen Werte des Brechungskoeffizienten von disperser Phase und Dispersionsmittel auf die Opaleszenzfärbung zu erwarten als die Erfahrung zeigt, gemäß der weitgehend unabhängig von dem Brechungsverhältnis alle möglichen Dispersoide Opaleszenzfärbungen zeigen, falls ihr Dispersitätsgrad nur hoch genug ist. Obgleich nähere Untersuchungen über diesen Punkt bisher noch nicht vorliegen, scheint doch der numerische Wert des Brechungsverhältnisses nur eine relativ sekundäre Rolle bei der Entstehung der Opaleszenzfärbung zu spielen. Sodann aber muß die Bruckesche Theorie beschränkt werden auf Dispersoide, deren Teilchengröße mehr als Lichtwellenlänge beträgt. Denn nur in diesem Falle können normale Brechungs- und

¹⁾ Siehe B. Walter, Die Oberflächenfarben usw. Braunschweig 1895, S. 7, 13 usw.

Spiegelungsprozesse eintreten, und nur in diesem Falle können die gesetzmäßigen Zusammenhänge zwischen der verschiedenen Brechbarkeit einzelner Lichtarten und den optischen Konstanten des Systems in der oben gegebenen Form angewendet werden. Bei Teilchengrößen unter Lichtwellenlänge — also speziell bei kolloiden Systemen — ist die Übertragung der Bruckeschen Theorie der Opaleszenzfalten nicht mehr in der gegebenen einfachen Form zulässig. Die Reflektionstheorie der Opaleszenzfalten bezieht sich also nur auf grobere z. B. mikroskopisch differenzierbare Dispersoide, es besteht kein Zweifel, daß sie hier eine wichtige Rolle spielen kann, und zweckentsprechende Untersuchungen an solchen Systemen mit variierenden Brechungsverhältnissen waren von großem Interesse¹⁾

Die Theorie der Opaleszenzfalten hochdisperser, also speziell kolloider, ja sogar molekulardisperser Systeme verdanken wir schließlich E. Lommel und Lord Rayleigh (l. c.)

¹⁾ Wie außerordentlich mannigfaltig und wichtig die Brechungs- und Spiegelungserscheinungen für die Farben mikroskopischer Dispersoide sein können, geht aus den schonen Untersuchungen von B. Walter über die Theorie der sog. Oberflächen- oder Schillerfarben hervor (Die Oberflächen- oder Schillerfarben, Braunschweig 1895). Es wird hier u. a. gezeigt, daß der prozentuale Betrag der Reflexionschromolyse um so größer ist, je stärker einerseits die Dispersion (die Verschiedenheit der Brechungskoeffizienten pro Wellenlänge) und je kleiner andererseits der absolute Wert dieser Brechungskoeffizienten, je größer also ρ ist. Für Cassiaöl liegen diese Verhältnisse z. B. so günstig, daß bei nur einmaliger (senkrechter) Reflexion von gemischtem Licht das Violett gegenüber dem Rot schon um 16 Prozent verstärkt wird. Nach dreimaliger Reflexion beträgt diese Verstärkung schon ca. 66 Prozent, so daß z. B. das Spiegelbild der Sonne auf einer Cassiaöl-Oberfläche als „schon himmelblaue Scheibe“ erscheint. Handelt es sich um größere spiegelnde Flächen oder aber um in solchen angeordnete Teilchen (z. B. um die Schuppen der Schmetterlingsflügel), so variiert nicht nur die Intensität, sondern auch die Qualität des reflektierten Lichtes mit dem Einfallswinkel (Schillerfarben). Derartige Variationen mit dem Einfallswinkel konnten bei normalen dreidimensionalen Dispersoiden ebenfalls zu Schillerfarben führen, falls es sich um anisotrope oder anisodimensionale, z. B. kristallinische Teilchen handelt. Bei Vorhandensein von Brownscher Bewegung konnte auf diese Weise auch ein beständiger Farbenwechsel auftreten (siehe hierzu S. 374). Von Wichtigkeit ist, daß auf diese Weise die lebhaftesten Farberscheinungen bei im sichtbaren Spektrum völlig farblosen Systemen entstehen können. Über die Rolle von

Als wesentliches farbbildendes Moment tritt hier die besondere Art der Beugung auf, wie sie an Teilchen stattfindet, deren Dimensionen unterhalb der Lichtwellenlängen liegen. Die Grundzüge dieser Theorie und ebenso die wichtigsten rechnerischen Ergebnisse sind bereits oben (§ 81 ff.) gegeben worden. Hier sei nur nochmals hervorgehoben, daß die „Störung“, welche die Lichtwellen erleiden und welche zur seitlichen Ablenkung derselben führt, offenbar um so größer sein wird, je kürzer die Lichtwellen (bei gegebener Teilchengröße) sind. Die kurzwelligen Strahlen (Violett und Blau) werden in a W. stärker seitlich abgelenkt werden, das Dispersoid wird vorwiegend Gelb und Rot durchlassen, violett und blau reflektieren. Dies ist schon von Babinet hervorgehoben worden, welcher sagt, „daß die Strahlen kurzer Wellenlänge durch Hindernisse, nämlich feine Körperchen, gleichviel aus welcher Materie sie bestehen, eher vernichtet werden als die längeren Wellen“ (zit. nach E. Lommel, I c.)¹⁾

Brechung und Spiegelung bei stark absorbierenden Systemen (Metallen, Farbstoffen) siehe weiter unten § 23. — Man konnte vielleicht erwarten, auf Grund dieser speziellen optischen Eigenschaften z. B. was serige Emulsionen von Cassiaöl mit ausgesprochenen Farben zu erhalten. Tatsächlich unterscheiden sich derartige Systeme, wie sich der Verfasser überzeugt hat, keineswegs in dieser Hinsicht von gewöhnlichen Emulsionen z. B. von Kohlenwasserstoffen Cassia-, Wintergrünöl usw. geben beim Schütteln resp. aus alkoholischer Lösung mit Wasser ebenfalls nur weiße und graue Töne, bei höherem Dispersitätsgrad Opaleszenzfarben. Indessen darf nicht vergessen werden einerseits, daß die oben geschilderten Effekte zunächst nur an der Grenzfläche Öl — Luft zur Beobachtung gelangen, vor allem aber, daß die Reflexionsfarben stark vom Winkel des einfallenden und reflektierten Lichtes abhängig sind. Sind aber wie in einer Emulsion die reflektierenden Flächen Kugelflächen, so ergibt sich ohne weiteres, daß das reflektierte Licht ein Gemisch verschiedenfarbigen Lichtes sein muß und eine selektive Reflexionsfarbe nicht zustande kommen kann.

¹⁾ Da außer von J. Kiebling (I c.) die Lommelschen Arbeiten nirgends zitiert werden und anscheinend zugunsten der eingehenderen Rayleighschen Theorie völlig in Vergessenheit geraten sind, sei es gestattet, folgende Stelle wortlich wiederzugeben, aus der die völlige begriffliche Übereinstimmung mit den Grundlagen der Rayleighschen Theorie hervorgeht: „Trifft also ein von einem unendlich fernen weißen Lichtpunkte herkommendes Bündel paralleler Strahlen senkrecht auf eine Gruppe sehr kleiner dunkler Schirmchen, so wird ein hinter

Quantitativ wird diese Beugungsfärbung dargestellt nach G Stokes und Lord Rayleigh durch die Gleichung

$$J = J_0 e^{-\frac{k}{\lambda}},$$

wobei J wieder die Intensität des durchgelassenen, J_0 diejenige des einfallenden Lichtes, λ die Wellenlänge und k eine Konstante ist. Im Gegensatz zu der Clausius'schen Formel (s. 10) tritt hier die Wellenlänge statt in zweiter in der vierten Po-

der Gruppe befindliches Auge die direkten Strahlen zu einem weißen Bilde des Lichtpunktes vereinigen, welches ringsum von gebeugtem und, vielleicht nur unmerklich, rötlich gefarbttem Lichte umgeben erscheint. Die Wirkung der Schirmchengruppe ruft also neben der geschwachten direkten weißen Lichtwelle noch rötlich gefärbte, schief einfallende Lichtwellen ins Dasein. Treffen diese, bevor sie zum Auge gelangen, neuerdings auf eine ähnliche Schirmchengruppe, so werden alle, die direkten sowohl wie die gebeugten, von neuem die beugende Wirkung derselben erfahren. Die direkten Strahlen werden, indem sie die zweite Gruppe direkt passieren, zwar an Lichtstärke, nicht aber an Weiße verlieren, außerdem werden sie von neuem zur Entstehung gebeugten rötlichen Lichtes Anlaß geben. Die gebeugten Strahlen werden durch die zweite Gruppe nochmals gebeugt, von jedem gebeugten Strahlenbündel wird namentlich ein Teil in die Richtung der direkten Strahlen zurückgebeugt, dasselbe hatte schon durch die erste Beugung an starker brechbaren Strahlen Einbuße erlitten, bei der zweiten Beugung werden in ihm nochmals die starker brechbaren Strahlen mehr geschwächt als die weniger brechbaren, seine Tendenz zur rötlichen Färbung wird daher zunehmen. Zu dem direkten, gegen vorn schwächeren weißen Lichte wird sich also jetzt in dieselbe Richtung gebeugtes rötliches Licht gesellen, und so dessen Nuancen rötlich erscheinen lassen. — Durch Hinzukommen von weiteren mit der ersten parallelen Schirmchengruppen wird so das ursprünglich weiße direkte Licht mehr und mehr geschwächt, während immer mehr, und durch die wiederholten Beugungen immer tiefer gerötetes Licht sich ihm beimischt. Die aufeinander folgenden Schirmchengruppen wirken gleichsam wie Siebe, welche das durchgehende Licht immer vollständiger von den starker brechbaren Strahlen befreien. — Der weiße Lichtpunkt wird also, durch eine genügende Anzahl solcher Schirmchengruppen betrachtet, nicht nur selbst rötlich gefärbt erscheinen, sondern auch noch von einer starker rot gefärbten Aureole gebeugten Lichtes umgeben sein. Mit besonderem Nachdruck weist E. Lommel weiter darauf hin, daß es prinzipiell gleichgültig für das Zustandekommen der Beugungsfärbungen ist, ob die Schirmchen undurchsichtig sind oder nicht, falls sie nur verschiedene Lichtmengen hindurchlassen als das reine Dispersionsmittel usw.

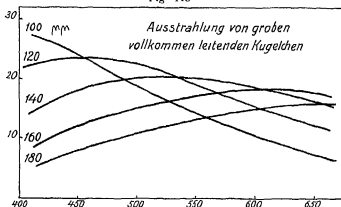
tenz auf. Für die Intensität des zerstreuten Lichtes ergibt sich andererseits die Formel

$$J_r = \frac{k_2}{\lambda^4}$$

d. h. die Intensität des zerstreuten Lichtes ist einfach umgekehrt proportional der vierten Potenz der Wellenlänge (Über den Einfluß von Dispersitätsgrad und Konzentration vergleiche die Formeln auf S. 83).

Eine weitere Entwicklung der Rayleighschen Theorie unter besonderer Berücksichtigung der elektromagnetischen Lichttheorie ist sodann von G. Mie¹⁾ gegeben worden, aller-

Fig. 115



dings in spezieller Hinsicht auf die Farben metallisch absorbierender Dispersoide (s. w. u.). Für optisch „vollkommen leitende“ Teilchen ergibt die Theorie für den besonders wichtigen Einfluß des Dispersitätsgrades auf die Farbe des seitlich ausgestrahlten Lichtes eine Verschiebung der Farbe nach den größeren Wellenlängen mit abnehmendem Dispersitätsgrade. Fig. 115 zeigt diesen Einfluß graphisch für Teilchen zwischen 100 und 180 μm Durchmesser, als Abszissen erscheinen die Wellenlängen, als Ordinaten die Beträge des ausgestrahlten Lichtes. Grob disperse Systeme müßten in a. W. statt blau mehr grünlich bei auffallendem Lichte

¹⁾ G. Mie, Ann. d. Physik 25, 377 spez. 423ff., die mathematischen Ableitungen müssen in der Abh. selbst eingesehen werden.

aussehen als hochdisperse, und mit weiter abnehmendem Dispersitätsgrade mußte z. B. die gelbe Durchsichtsfarbe allmählich rot, violett und schließlich blau werden. Es konnte theoretisch im extremen Falle also sogar eine Umkehrung der normalen Opaleszenzfarben eintreten, insofern als (relativ) grobdisperse Systeme bei der Durchsicht statt rotgelb blau, und im reflektierten Lichte statt blau gelbrot aussehen. Denn in der Tat ist das Verhältnis von reflektiertem und hindurchgelassenem Lichte offenbar gerade umgekehrt in den Strahlungskurven für die Teilchengröße $100 \mu\mu$ und $180 \mu\mu$. Experimentelle Bestätigungen dieses theoretischen Ergebnisses liegen für farblose Dispersoide noch nicht vor¹⁾, über den Einfluß des Dispersitätsgrades auf die Farbe metallisch absorbierender Kolloide, der in der Tat der Mieschen Folgerung entspricht, vergleiche w u Kap 8.

6 Experimentelle Prüfung der Opaleszenztheorien

Von den quantitativen Resultaten, welche die im vorangehenden Abschnitt kurz geschilderten Theorien ergeben, ist bisher fast ausschließlich die Abhängigkeit der Intensität des durchgehenden Lichtes von der Wellenlänge in opaleszierenden Dispersoiden geprüft worden. Es sind insbesondere die beiden Formeln von R. Clausius und Lord Rayleigh

$$J = J_0 \cdot e^{-\frac{k}{\lambda^2}} \quad (\text{R. Clausius})$$

$$J = J_0 \cdot e^{-\frac{k}{\lambda^4}} \quad (\text{Lord Rayleigh})$$

welche häufiger experimentell untersucht worden sind, während z. B. die einfachen Bruckeschen Formeln bisher noch nicht an dispersen Systemen geprüft wurden.

Die Gültigkeit obiger zwei Formeln bei flüssigen Dispersoiden wurde quantitativ geprüft u. a. von W. Abney und E. R. Festing, A. Lampa, A. Hurion, Coman u. a. Am eingehendsten erscheinen die Messungen von A. Lampa. Tab. 57 und Fig. 116 geben einige seiner Messungen und Berechnungen wieder.

¹⁾ Nach G. Mie (1 c) lassen sich vielleicht die Farben des Dampfstrahles auf diese Weise erklären.

Tab 57
Prüfung der Formeln von R Clausius und Lord Rayleigh
an Mastixsolen nach A Lampa

| Sol A 50 ccm H ₂ O + 1 ccm ca 4% alkoh Mastix, Schichtdicke 10 mm | | | | Sol B 100 ccm H ₂ O + 1 5 ccm ca 4% alkoh Mastix, Schichtdicke 30 1 mm | | |
|---|------|------------------|------------------|--|------------------|------------------|
| λ | J | | | J | | |
| | beob | nach Rayleigh | nach Clausius | beob | nach Rayleigh | nach Clausius |
| 0 486 μ | 15 | 15 5 | 37 7 | 1 6 | 1 9 | 9 5 |
| 535 | 28 5 | 28 2 | 44 7 | 4 5 | 4 5 | 14 |
| 589 | 42 4 | 42 3 | 51 5 | 13 2 | 12 3 | 19 8 |
| 656 | 56 6 | 57 1 | 58 5 | 25 5 | 25 6 | 27 1 |
| 671 | 59 9 | 59 9 | 59 9 | 28 7 | 28 7 | 28 7 |

Es ergibt sich in überzeugender Weise, daß die Rayleighsche Formel außerordentlich weitgehend die experimentellen Tatsachen darstellt, während ein Vergleich mit der von Clausius erhebliche und systematische Abweichungen zeigt. In Fig 116 stellen die ausgezogenen Linien die nach Rayleigh und Clausius berechneten Werte dar, während die aus den Beobachtungen gewonnenen Zahlen als Kreise eingetragen wurden. Die gemessenen Werte liegen praktisch genau auf der Rayleighschen Kurve.

Weitere interessante Versuche an sehr verschiedenartigen Dispersoiden rühren von A Hurion (1 c) und Compan (1 c) her. Beide Autoren fanden je nach der speziellen Beschaffenheit des Dispersoids verschieden gute Übereinstimmung mit den Formeln von Clausius und Rayleigh; zuweilen stimmte weder die eine noch die andere.

Es gehorchten dem Rayleighschen Gesetz Silberchlorid in Wasser, „Zitronenessig“ in Alkohol (frisch), Mastix in Wasser, Kupfersulfid in Wasser,

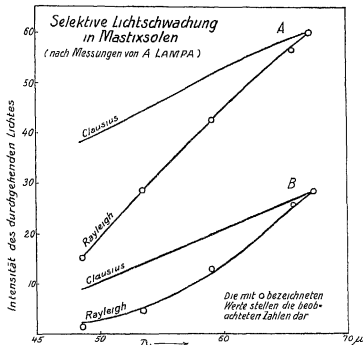
dem Clausiusschen Gesetz Ruß (in Schichten auf Glasplatten)¹⁾, Tusche (wässrig), Magnesiumoxyd (auf Glasplatten), BaSO₄ (in Wasser) usw.,

¹⁾ Siehe hierzu auch Crova und Compan, Compt rend 126, 707 (1898), Bull soc chim 1899, 305.

weder dem Rayleighschen noch dem Clausiusschen Gesetz gehorchten z B alkoholische Seifenlösung und „Anis-alkohol“, für welche dagegen eine Beziehung galt von der Form $J = J_0 e^{-\frac{k}{\lambda^2}}$ Für die wichtigeren ersten beiden Fälle enthält Tab 58 je ein Beispiel

Ganz besonders interessant ist nun der Befund von A Hurion und Coman, daß die Gültigkeit der Formeln abhängig

Fig 116



ist vom Alter der Dispersoide, m a W von ihrem Dispersitätsgrade, ihrem Solvationszustande usw. Es zeigte sich mehrfach, daß die untersuchten Dispersoide frisch nach der Herstellung dem Rayleighschen Gesetze gehorchten, d h' der Beziehung $k' = \frac{k''}{\lambda^2}$, wobei k'' eine Versuchskonstante ist,

nicht jedoch mehr nach längerem Stehen. Mit dem Alter der Systeme nahm vielmehr der Wert der Potenz von λ ständig ab und erreichte mehrfach den Wert von 2, es trat mit andern Worten Gültigkeit des Clausiusschen Gesetzes ein. So ge-

Tab 58

Prüfung der Formeln von Lord Rayleigh und R Clausius an Silberchlorid (A Hurion) und Ruß (Compan)

I Silberchlorid in Wasser, A Hurion

| Spektralbezirk (Fraunhofersche Linie) | $\frac{I}{J_0}$ beob | $\lambda^4 \log \frac{J_0}{J} = k$ | $\frac{J}{J_0}$ berechn |
|---|----------------------|------------------------------------|-------------------------|
| C | 0 675 | 317 | 0 678 |
| D | 554 | 309 | 551 |
| E | 0 413 | 295 | 0 413 |
| D | 568 | 296 | 568 |
| F | 0 262 | 327 | 0 255 |
| D | 525 | 334 | 532 |

II Ruß auf Glasplatten, Compan

| Wellenlänge λ | k nach Clausius $\lambda^2 \log \frac{J_0}{J} = k$ | k' nach Lord Rayleigh ¹⁾ $\lambda^4 \log \frac{J_0}{J} = k'$ |
|--------------------------|--|---|
| 0 667 μ | 55 5 | 24 7 |
| 607 | 54 0 | 20 0 |
| 565 | 53 2 | 17 0 |
| 533 | 52 0 | 14 8 |
| 506 | 54 1 | 13 9 |
| 486 | 55 5 | 13 1 |

horchte z B Ansalcohol („l'alcool sale anisé“) nach der Herstellung einem Werte von ca λ^3 , nur vier Stunden später dagegen schon dem Clausiusschen Gesetze, d h λ^2 . In andern Fällen ließ sich die Abnahme des Wellenlangenexponenten mit der Zeit darstellen durch eine Interpolationsformel von der Form

$$J = J_0 \cdot e^{-\left(\frac{a}{\lambda^2} + \tau\right)}$$

worin a nach einigen Stunden den Wert 241, τ den von 0 09 hatte, während nach einigen Tagen $a = 0 045$, $\tau = 10^{-4}$ geworden war. Tab 59 gibt hierfür ein Beispiel an „Zitronenessenz“

¹⁾ In der Originalarbeit findet sich hier nur der Wert für $K = \frac{k''}{\lambda^4}$ angegeben, obige Zahlen wurden neu berechnet

Tab 59

Veränderlichkeit der Opaleszenzfarben mit der Zeit
an „Zitronenessenz“ (nach A. Hurion)

I Sofort nach Herstellung gemessen

| Spektralbezirk (Fraunhofersche Linien) | $\frac{J}{J_0}$ beob | $\lambda^4 \log \frac{J_0}{J} = k'$ | $\frac{J}{J_0}$ berechnt |
|--|----------------------|-------------------------------------|--------------------------|
| C | 0 705 | 283 | 0 702 |
| D | 578 | 287 | 580 |
| E | 0 464 | 287 | 0 467 |
| D | 618 | 252 | 615 |
| F | 0 399 | 221 | 0 405 |
| D | 662 | 216 | 658 |

II Nach einigen Stunden

| Spektralbezirk (Fraunhofersche Linien) | $\frac{J}{J_0}$ beob | $\lambda^4 \log \frac{J_0}{J} = k'$ | $\frac{J}{J_0}$ berechnt ¹⁾ |
|--|----------------------|-------------------------------------|--|
| C | 0 601 | 401 | 0 603 |
| D | 519 | 344 | 514 |
| E | 385 | 319 | 395 |
| F | 306 | 287 | 301 |

Wie ersichtlich ist die Abnahme der k' -Werte, die übrigens schon gleich nach der Herstellung im kurzwelligen Spektralbezirk bereits angedeutet wird, nach einigen Stunden sehr erheblich

Die Ursache dieser Veränderlichkeit liegt offenbar vor allem in der Verringerung des Dispersitätsgrades mit dem Altern der Lösungen. Denn nur bei Teilchen unterhalb der Dimensionen der Lichtwellenlängen gilt die Rayleighsche Theorie der Beugungsfärbung, während umgekehrt die Theorie von Clausius das Auftreten normaler Brechungs- und Reflexionsvorgänge, in a W Teilchen über Lichtwellenlängen-großen zur Voraussetzung hat. Es wäre sehr interessant, die

¹⁾ Berechnet nach $\frac{J}{J_0} = e^{-\left(\frac{a}{\lambda^4} + \tau\right)}$, $a = 241$, $\tau = 0.045$

Variation des Wellenlängenexponenten mit dem Dispersitätsgrad an einer genauer definierten Serie von Dispersoiden zu studieren und damit das interessante Übergangsgebiet der Reflexions- und Beugungsfärbungen näher zu erleuchten

Eine besonders interessante, auf thermo- resp bolometrischem Wege erbrachte Prüfung des Rayleighschen Gesetzes findet sich in Tab 56 (S 403) wiedergegeben, welche die Resultate von W Abney und E R Festing an Mastixsolen enthält Die

Spalten $\frac{B}{A}$ beob und $\frac{B'}{A'}$ berechnet, letztere gemäß der Formel

$J = J_0 e^{-\frac{k}{\lambda^4}}$ zeigen eine ganz vorzügliche Übereinstimmung Besonders wichtig ist die Feststellung, daß nach diesen Versuchen die Gültigkeit der Rayleighschen Formel sich weit über das sichtbare Spektrum hinaus in das Gebiet der ultraroten Strahlen (Grenze des sichtbaren Spektrums bei ca 0.80 μ) erstreckt Es sei erwähnt, daß in andern Fällen, z B bei Pulvern (K Angstrom, I c, J Stark¹⁾ usw), die bolometrische Messung keine Übereinstimmung mit dem Rayleighschen Gesetze ergab —

Es ist bei der bisherigen Besprechung der Rayleighschen Theorie noch nicht von dem theoretischen Einfluß von Dispersitätsgrad und Konzentration auf die Beugungsfärbung die Rede gewesen In der oben auf S 81 wiedergegebenen Formel tritt aber sowohl die Konzentration wie der Teilchenradius (antibat dem Dispersitätsgrad) auf, und zwar hängt die Intensität des durchgelassenen Lichtes in folgender Beziehung von diesen Größen ab

$$J = J_0 e^{-\frac{k m (r)^6}{\lambda^4}},$$

worin m die Anzahl der Teilchen oder die Konzentration bei konstantem Volum, r der Teilchenradius, $(r)^6$ die mittlere sechste Potenz dieses Radius ist Für eine bestimmte konstante Intensität des einfallenden Lichtes J_0 kann man die Formel schreiben

$$\log J = K - k_1 \frac{m (r)^6}{\lambda^4}$$

¹⁾ J Stark, Wiedemanns Ann 62 (1897)

Das zweite Glied der rechten Seite stellt dabei die Rayleighsche Strahlung, d. h. den Verlust des durchgehenden Lichtes durch diffuse Beugung dar. Wie erörtert, ist dieser Verlust um so kleiner, je langwelliger die Strahlen sind, je kleiner also der Wert des subtraktiven Gliedes ist. Umgekehrt ergibt die Formel, daß die Schwächung um so stärker ist, je größer sowohl Konzentration als auch Teilchenradius sind, wohlgemerkt, innerhalb von Dimensionen, die klein sind im Verhältnis zur Lichtwellenlänge. Auch eine gewisse qualitative Änderung des durchfallenden Lichtes ergibt sich bei steigender Konzentration und abnehmendem Dispersitätsgrad. Die Rayleighsche Lichtschwächung wird bei größeren Zahlerwerten des zweiten Glieds der Formel auch bei relativ kurzen Wellenlängen schon merkliche Beträge annehmen, so daß z. B. bei stärkerer Konzentration die gelbliche Durchsichtsfarbe immer mehr zum Rot hinwandern wird, da hier nicht nur Ultraviolett und Violett, sondern auch schon Blau und ev. Grün in merklichem Beträge geschwächt werden. Dasselbe gilt für ein Großerwerden der Teilchen. Man kann sich dies veranschaulichen, wenn man sich das hindurchgehende gemischte Licht in ein Spektrum aufgelöst denkt. Sind die Teilchen sehr klein, so werden nur die ultravioletten Strahlen zerstreut, werden sie größer, so wird zunächst das Violett weggenommen, so daß die subjektiv vorherrschende Komplementärfarbe ein Gelb ist. Werden die Teilchen noch größer, so wird auch das Blau beim Durchgang ausgelöscht, so daß ein komplementäres Orange entsteht. Geht die abbeugende Wirkung bei größeren Teilchen bis ins Grün, so entsteht komplementäres Rot als Durchsichtsfarbe usw. Natürlich findet diese Wanderung der Qualität des durchgelassenen Lichtes zu immer größeren Wellenlängen nur statt unter gleichzeitiger wesentlicher Schwächung der Gesamtintensität des Lichtes, so daß es sich nicht nur um eine Verschiebung, sondern um eine Verbreiterung des ausgelöschten Spektralgebietes handelt¹⁾.

¹⁾ Bei einer experimentellen Prüfung mußte also bei reinen Opaleszenzfarben mit der Verschiebung nach Rot stets eine Abnahme der Gesamtintensität des durchgelassenen Lichtes, mit einer Zunahme der Trübungsstärke parallel gehen. Diese Beziehung konnte ev. zur Unterscheidung der Beugungsfarben von auf andern Prinzipien beruhenden Farbungen dienen.

Eine quantitative Prüfung des Einflusses von Konzentration und Dispersitätsgrad auf die Opaleszenzfärbungen steht noch aus, es ist dies ein ebenso interessantes wie relativ scharf definiertes experimentelles Problem. Über qualitative Hinweise resp. Bestätigungen der geschilderten Beziehungen siehe S. 401¹⁾

7 Farben in Dispersoiden mit gasförmigem Dispersionsmittel. Tyndalls Blau und Himmelfarben

Bereits oben (S. 97) sind die Farberscheinungen beschrieben worden, welche J. Tyndall erhielt, wenn er gasförmige Reaktionskomponenten unter dem Einfluß des Lichtes zu einem außerordentlich hochdispersen Niederschlag aufeinander reagieren ließ. Es entstehen, falls die gewählten Konzentrationen hinreichend klein genug sind, nebel- oder staubähnliche Dispersoide, die unabhängig von der speziellen chemischen Beschaffenheit der Systeme in den hochdispersen Stadien stets intensiv blau aussehen. Sowie das System spontan oder beim Fortschreiten der Reaktion grober dispers wird, findet ein Farbwechsel in das bekannte Blau- oder Grauweiß des normalen „Tyndallkegels“ statt.

Bemerkenswerterweise scheinen diese Farberscheinungen an den Tyndallschen „aktinischen Wolken“ seit ihrer Entdeckung nie wieder Gegenstand einer eingehenderen, quantitativen und speziell spektrophotometrischen Untersuchung gewesen zu sein, eine entsprechende Untersuchung wäre sehr interessant.

Charakteristisch ist für das Blau der Tyndallschen Wolken die Tatsache, daß es nur bei streng einseitiger Beleuchtung sichtbar ist, sowie weiterhin beim Großerwerden der Teilchen unmittelbar in Weiß übergeht, ohne z. B. etwa andere Farben dazwischen aufzuweisen. J. Tyndall²⁾ hebt ausdrücklich hervor, daß seine „blauen Wolken“ ganzlich unsichtbar sind bei gewöhnlichem Tageslicht. Um sichtbar zu sein, muß sie (die Wolke) von Dunkelheit umgeben und ausschließlich von einem (seitlichen) mächtigen Lichtstrahl beleuchtet werden.“

¹⁾ Ein dergleicher Hinweis ist vielleicht auch in der Verbreiterung der ultravioletten Bande der Eiweißsole bei Alkalizusatz zu erblicken.

²⁾ J. Tyndall, Phil. Mag. [4] 37, 385 (1869).

Bei geeigneter Versuchsanordnung ist das Blau der Tyndallschen Wolken von außerordentlicher Reinheit und Intensität, „rivalisierend mit dem reinsten italienischen Himmel“ (J Tyndall) In der Tat hat durch diese Untersuchungen Tyndalls die berühmte, schon von Newton, Leonardo da Vinci, Goethe u a erorterte Frage nach der Natur des Himmelsblaus, und teilweise im Anschluß hieran nach der des Wassers in Meeren, Seen usw eine mächtige Forderung und jedenfalls angenäherte Lösung erhalten Es wurde den Rahmen des Buches weit überschreiten, hier eine ausführliche Schilderung dieser Untersuchungen zu geben, und es muß daher auf die lit Literatur¹⁾ verwiesen werden, desgleichen auf die bereits oben S 97 gegebene qualitative Schilderung der Grundphänomene Hier seien nur im Anschluß an die quantitativen experimentellen Untersuchungen über das Rayleighsche Wellenlangengesetz in flüssigen Dispersoiden einige Beobachtungsreihen mit ihrer Berechnung wiedergegeben

Lord Rayleigh²⁾ hat selbst eine derartige Messungsreihe angestellt und berechnet Er findet für die Fraunhoferschen Linien, die rote Linie C = 1 gesetzt, folgendes Verhältnis der Intensitäten

| | C | D | τ | F |
|-----------|---|-----|--------|-----|
| gemessen | 1 | 1 6 | 2 8 | 3 6 |
| berechnet | 1 | 1 6 | 1 5 | 3 2 |

Analoge Versuche von A Bock³⁾ ergeben für verschiedene Tage folgende Daten

¹⁾ Vergl die Handbücher der Physik, z B Chwolson, 2, 728, F Pockels in Winkelmanns Handb usw, speziell die Arbeiten von Lord Rayleigh, Chr Wiener, M Pernter, J Kießling (Göttinger wiss Nachr 1884, 122, 226, Abh d nat Ver Hamburg 8, 1, 1884, Unters über Dämmerungserscheinungen, Hamburg u Leipzig 1888), ferner insbesondere J Zettwich, Recherches sur le „bleu du ciel“, Diss Rom 1901, Autorreferat in Phil Mag (6) 4, 199 (1902), der eine ausführliche historische Darstellung gibt, ferner die Lehrb der kosmischen Physik, z B von Sv Arrhenius usw Über das bekanntlich nur teilweise als Beugungsfarbe aufzufassende Blau der Seen und Meere siehe insbesondere O von und zu Aufseß, Die physik Eigenschaften der Seen, (Braunschweig) 1905

²⁾ Lord Rayleigh, Phil Mag (4) 41, 107, 274, 447 (1811), (5) 21, 81 (1881), 47, 375 (1899)

³⁾ A Bock, Ann d Physik 68, 674 (1899)

Tab 60

Quantitative Bestimmung des Himmelsblaus nach
A Bock

| | rot | gelb | grün | blau | violett |
|---------------------|----------|------|------|------|---------|
| Wellen- länge ca | 70 μ | 59 | 54 | 47 | 41 |
| J beob | 1 | 1 2 | 1 7 | 2 5 | 5 7 |
| " | 1 | 1 6 | 2 4 | 3 4 | 8 4 |
| " | 1 | 1 5 | 2 1 | 3 1 | 6 5 |
| " | 1 | 1 5 | 2 2 | 3 2 | 5 2 |
| " | 1 | 1 4 | 1 9 | 2 8 | 4 3 |
| Mittel | 1 | 1 4 | 2 1 | 3 0 | 6 0 |
| J berechnt | 1 | 2 0 | 2 8 | 4 9 | 8 5 |

Die Zahlen zeigen nur eine allgemeine Übereinstimmung mit der Rechnung, die beobachtete Verstärkung der kurzwelligen Strahlen ist nicht so stark, wie die Theorie es verlangt. Daß hierfür die fast stets vorhandenen grober dispersen atmosphärischen Nebel, Staub usw. verantwortlich zu machen sind, geht insbesondere aus den eingehenden Darlegungen von J. M. Peirter¹⁾ hervor. In diesem Sinne ergeben auch weitere Messungen von Vogel²⁾, Crova³⁾, J. Zettwich (l. c.) u. a. bald bessere, bald schlechtere Übereinstimmung mit der Theorie. Im folgenden seien noch einige weitere Beispiele für die wechselnde Übereinstimmung der Zusammensetzung des Himmelsblaus mit der Rayleighschen Theorie angeführt⁴⁾.

Für das Himmelsblau in Montpellier fand Crova (l. c.) folgende Zahlen:

| Spektrallinien | C | D | τ | F |
|---------------------------|-----------|------|--------|------|
| Wellenlänge (λ) | 656 μ | 589 | 517 | 486 |
| Intensität (beob) | 1 | 1 64 | 2 84 | 3 60 |
| " (berechn) | 1 | 1 54 | 2 62 | 3 34 |

¹⁾ J. M. Peirter, Denkschr. d. Ak. d. Wiss. Wien 78, 301 (1901).

²⁾ Vogel, Monatsber. Ak. d. Wiss. Berlin 1880, 801.

³⁾ Crova, Compt. rend. 109, 493 (1889), 112, 1176, 1246 (1891), Ann. chim. et. phys. (6) 20, 480 (1890), 25, 534 (1892).

⁴⁾ Angedeutet sei, daß nach W. Spring auch eine blaue Eigenfarbe der Luft an der Entstehung des Himmelsblaus beteiligt sein kann.

Hier tritt also der bemerkenswerte Fall auf, daß das beobachtete Himmelsblau noch blauer ist als das nach der Rayleighschen Theorie berechnete. Endlich sei noch eine Zusammenstellung von Beobachtungen aus verschiedenen geographischen Breiten im Anschluß an Crova wiedergegeben. J' ist ein relatives Maß für die Intensität der gemessenen Wellenlangen, die Intensität des gelben Strahl $\lambda = 565 = 1$ gesetzt.

Tab 61

Quantitative Bestimmung des Himmelsblaus in verschiedenen geographischen Breiten nach Crova

| λ | 635 | 600 | 565 | 530 | 510 |
|--|------|------|-------|-------|-------|
| J' berechnet | 6268 | 7863 | 1 000 | 1 281 | 1 506 |
| J' beobachtet England | 5859 | 7855 | 1 000 | 1 303 | 1 515 |
| J' beobachtet Potsdam | 6300 | 7600 | 1 000 | 1 260 | 1 460 |
| J' beobachtet Montpellier (Mittel) | 5830 | 7131 | 1 000 | 1 300 | 1 808 |

§ 22 Farben des Dampfstrahls und verwandte Erscheinungen

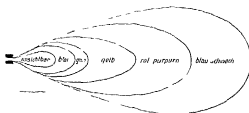
1 Experimentelles Wasserdampf in den hoch disper-
sionen Stadien seiner Kondensation verhält sich zunächst wie
jedes andere Dispersoid mit Beugungstrübung. Er erscheint
bläulich auf dunklem Hintergrund, rötlich oder gelblich bei
Durchsicht, laßt also, wie schon Forbes¹⁾ fand, die langwelligen
Strahlen reichlicher durch als die kurzwelligen. Unter besonders,
noch zu besprechenden Versuchsbedingungen zeigt jedoch, wie
zuerst von R. von Helmholtz²⁾ gefunden wurde, kondensie-

¹⁾ Forbes, Compt rend 8, 175 (1839), Trans Roy Soc Edinb 14, 371 (1840), Phil Mag (3) 14, 121, 419 (1839), 16, 102 (1840).

²⁾ R. von Helmholtz, Wiedem Ann 27, 527 (1887), daselbst
ältere Literatur, ibid 32, 1 (1887), (u. Richarz) 40, 161 (1890), Ri-
charz, 59, 592, 1896 (Röntgenstrahlen).

render Wasserdampf außerordentlich prachtvolle und variierende Färbungen, so daß nicht nur die Opaleszenzfärbungen blau-gelb, sondern speziell bei Durchsicht auch blaue, grüne, rote usw. Farben beobachtet werden können. In den Lehrbüchern usw. werden die Farben des Dampfstrahls in der Regel zusammen mit den Opaleszenzfärbungen des normalen hochdispersen Tyndallkegels behandelt. Nun zeigt aber der Tyndallkegel nie andere Färbungen als Blau (und Violett) als Seitenfarbe und Gelb bis Rot als Durchsichtsfarbe. Außerdem ist das reine Tyndallblau nur sichtbar bei streng einseitiger Beleuchtung. „Die blaue Wolke — — ist völlig unsichtbar in gewöhnlichem Tageslicht. Um sichtbar zu sein, muß sie von Dunkelheit umgeben und nur allein von einem mächtigen Licht-

Fig. 117



strahl erleuchtet werden“ (J. Tyndall, I c 1869, S. 385). Im Gegensatz hierzu können die Farben des Dampfstrahls auch bei diffuser Beleuchtung gesehen werden, wenn schon auch hier einseitige Beleuchtung bis zu einem gewissen Grade von Vorteil für die Lebhaftigkeit der Erscheinungen ist. Diese und weitere noch zu besprechende Unterschiede zwischen dem Tyndallblau und den Farben des Dampfstrahls zeigen, daß wir es hier mit zwei z. T. wesentlich verschiedenartigen Erscheinungen zu tun haben, im Gegensatz zu der bisher in der Regel anzutreffenden Auffassung. Wir werden sehen, daß insbesondere der Dispersitätsgrad in den genannten zwei Fällen sehr verschiedene Werte hat, und daß infolgedessen für die Entstehung dieser Färbungen auch verschiedene optische Prinzipien herangezogen werden müssen.

Die Fundamentalerscheinung nach R. von Helmholtz (I c) u. a. ist folgende: Wenn aus einer engen Glasspitze der in einem möglichst großen Dampfkessel gebildete Wasserdampf

ausströmt, so zeigt er, besonders in möglichst staubfreier Luft, bekanntlich ein schwachweißliches Aussehen in diffusum Lichte, ev schwache Opaleszenzfärbungen blau-rotlichgelb auf dunklem resp weißem Hintergrunde. Bringt man nun einen solchen Dampfstrahl in die Nähe der Elektroden einer arbeitenden Influenzmaschine oder eines Induktionsapparates, so wird der Dampfstrahl farbig. Man nimmt die Farben im diffusen Tageslicht wahr, wenn man den Strahl gegen einen schwarzen Hintergrund betrachtet und von der Seite des Beobachters her beleuchtet, doch so, daß letzterer nicht geblendet wird, wenn er also z. B. zur Seite eines undurchsichtigen Schirmes neben der Lichtquelle beobachtet. Fig. 117 zeigt schematisch einen solchen farbigen Dampfstrahl und die Reihenfolge der z. B. von R. von Helmholtz beobachteten Farben. Die Farben sind zuweilen außerordentlich intensiv und glänzend.

Diese Erscheinung ist in ihren Einzelheiten und namentlich in bezug auf die Mittel, welche die Färbung veranlassen, sehr häufig untersucht worden. Eine einigermaßen vollständig zusammenfassende Darstellung dieser Arbeiten ist bisher noch nicht gegeben worden und kann auch im Rahmen des vorliegenden Buches nicht versucht werden. Wegen Einzelheiten muß auf die untenstehende Literatur verwiesen werden, die ebenfalls noch nicht auf Vollständigkeit Anspruch erheben kann¹⁾. Die eingehendsten neueren Untersuchungen namentlich

¹⁾ Außer den zitierten Arbeiten von R. von Helmholtz und Richarz seien genannt: Meißner, Jahresber. f. Chem. 1863, 126 (Reaktionsprodukte von Ozon usw.), Coulier und Mascart, Journ. de pharm. et chim. (4) 22, 165, 1875 (Staub), J. Aitken, Nature 23, 195, 384 (1880), 27, 428 (1888), 41, 394 (1890), 44, 279 (1891), 45, 299 (1892), Trans. Roy. Soc. Edinb. 30, 337 (1881), 35, 1 (1888), 37, No. 3 (1892), Proc. Roy. Soc. Edinb. 16, 135 (1889), 18, 259 (1890), 21, 425 (1892) usw. (insbesondere Staub als Kondensationsmittel), J. Kießling, Göttinger wiss. Nachr. 1884, 122, 226, Abh. naturw. Ver. Hamburg 8, 1 (1884), Untersuch. üb. Dämmerungserscheinungen, Hamburg und Leipzig 1888 (Salmiaknebel, Rauch, Wasserdampf usw., wichtige zusammenfassende Abhandlung), Bidwell, Phil. Mag. (6) 29, 158, 1890, (Kondens. Wirkungen elektr. Entladung, fand unabhängig von R. von Helmholtz analoge Erschein.), P. Lenard und Wolf, Wied. Ann. 37, 443 (1899), P. Lenard, ibid. 63, 253 (1897), Drudes Ann. 1, 486, (1900), 3, 298, (1900), ultrav. Licht, Kathodenstrahlen, zerstäubte Metalle, Quarz usw.), C. Barus, Sill. Amer. Journ. Scienc. 41, 110 (1891), 42, 147 (1891), Amer. Chem. Journ. 14, 191 (1892), Amer. Meteor. Journ. 10, 11 (1893).

quantitativer Art stammen von C Barus, auf dessen Arbeiten also ganz besonders verwiesen sei

Es hat sich gezeigt, daß die farbende Wirkung der von einer Elektrizitätsmaschine ausgesandten Elektronen die optische Begleiterscheinung eines Kondensationsvorganges ist, der den gasförmigen Wasserdampf in einen Nebel, d. h. in ein Dispersoid von der Zusammensetzung $G+Fl$ verwandelt. Derartige Kondensationsprozesse werden nun durch die allerverschiedenartigsten dispersen Systeme mit gasförmigem Dispersionsmittel, die in der Meteorologie gelegentlich den Namen „Dünste“ erhalten haben (J Kießling), herbeigeführt. Bezüglich der Theorie dieser Kondensationen sei verwiesen speziell auf J J Thomson¹⁾ und die zitierten Arbeiten von C Barus. Was die Mittel zur Kondensation anbetrifft, so wirken kondensierend außer positiven und besonders negativen Elektronen, wie sie bei elektrischen Entladungen verschiedenster Art ausgesandt werden, Strahlen fast jeder Art (gewöhnliches und ultraviolettes Licht, Röntgen- und Kathodenstrahlen, Strahlen radioaktiver Stoffe usw.), ferner zerstaubte Metalle, Quarz usw., Salmiak- und Phosphor- und Ozon, H_2O , insbesondere aber zerstaubte

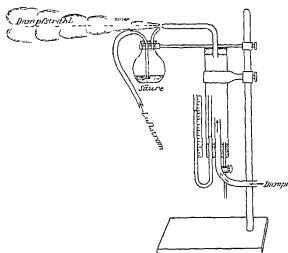
U S Dep of Agricult Bull 12 (1895), Smithsonian Inst Contrib No 1309 1901, No 1373, 1903, No 1651, 1906, Carnegie Inst Public No 40, 1906, No 62, 1907, No 96, 1908, Amer Journ Scienc 13, 81 (1902), 14, 175 (1905), 15, 335 (1906), 22, 342 (1906), Phil Mag (6) 1, 577 (1901), 4, 242 (1902), Physik Zeitschr 6, 718 (1905), Drudes Ann der Physik 24, 225, 1907 usw., diese außerordentlich wichtigen und eingehenden Arbeiten enthalten u. a. genaue Meßmethoden, Teilchengroßenbestimmungen, ferner Unters. über elektrische Entladungen, Phosphor- und radioaktive Stoffe usw. als Kondensationsmittel usw., C T R Wilson, Phil Trans Roy Soc London 189, 265, 1897, 192, 403, 1899, (Uranium, ultraviolett, Licht usw., Theorie der Kondensation), J J Thomson, Phil Mag (5) 46, 528, 1898 (idem), Conduction of electr. Cambridge 1905, p. 133 (idem), J S Townsend, Proc Cambridge Phil Soc 10 52, 1898 (Reaktionsprodukte von Ozon), H A Wilson, Phil Mag 45, 45, 1898 (gelöste Substanzen), A Bock, Ann d Physik 68, 674 (1899), Physik Zeitschr 4, 339, 404, 1904 (Säuren, Resonanztheorie des blauen Dampfstrahls), E J Bevan, Phil Trans Roy Soc Lond A 202, 71 (1904), C H Burgers und D L Chapman, Journ Chem Soc 89, 1399, 1418 (1906), F Weigert, Drudes Ann 24, 243 (1907), Zeitschr f Elektrochem 14, 591, 1908 (die letzten vier Autoren über Nebelbildung in belichtetem Chlorgas usw.) usw.

¹⁾ J J Thomson, Conduction of electricity through gases Cambridge 1903, Kap 7 usw.

Flüssigkeiten, wie Mineralsäuren, Salzösungen usw., ferner die Produkte verbrennender Stoffe wie Schwefel, Papier usw., endlich auch die adiabatische Ausdehnung resp. Abkühlung eines geschlossenen Gasvolums usw.

Die einfachste Versuchsanordnung zum Studium des farbigen Dampfstrahls ist vielleicht die in Fig. 118 wiedergegebene von A. Bock (1 c). Der aus einem möglichst großen Dampfkessel ausstromende Dampf geht zunächst in eine „Vorlage“ aus einem ca. 23 cm langen und 5 cm weiten Glas- oder Blech-

Fig. 118

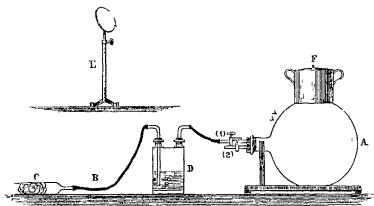


Vorrichtung zur Beobachtung des farbigen Dampfstrahls nach A. Bock

zylinder mit fest eingekitteten Korken, die mit einem Quecksilbermanometer verbunden ist, das gleichzeitig als Sicherheitsventil dient. Die Ausflußöffnung des Dampfstrahls besteht in einer glattgeschliffenen Glasspitze. Vorgeschaltet ist eine Flasche mit konzentrierter (nach J. Kießling möglichst roher) Salzsäure, in der 2–300 ccm Saure gerade ca. 2 cm hoch am Boden stehen. Durch ein Glasrohr, das fast auf den Boden reicht, wird nun mittels eines Gummischlauchs stark Luft in das Gefäß geblasen, welche die zerstaubte Säure durch die Spitze des zweiten Glasrohres möglichst nahe an die Entstehungsöffnung des Dampfstrahls bringt.

Eine andere einfache Versuchsanordnung (Fig 119) ruht von J Kießling (l c 1888) her A ist ein großer Glaskolben von ca 10 Liter Inhalt Sein Stopfen enthält zwei Glashahne, von denen Hahn 1 mit einer Waschflasche D und einem Staubfilter (Watterohr) C verbunden ist Auf der Kugel A befindet sich ein Metallgefäß mit kugelschalenförmigem Boden, das mit kaltem oder heißem Wasser gefüllt werden kann Hahn 2 führt zu einer starken Wasserluftpumpe (ev kann auch bei kleineren Apparatdimensionen mit der Lunge angesaugt werden) Man füllt z B den ganzen Kolben zuerst mit Wasser bei gewöhnlicher

Fig 119

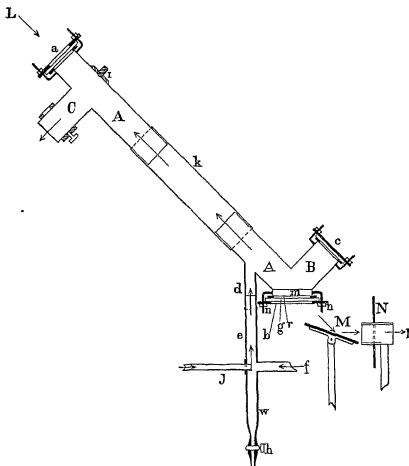


Versuchsanordnung zum Studium von Nebelfarben nach J Kießling

(oder etwas höherer Temperatur), entleert die Hälfte, wobei aber nur möglichst reine z B filtrierte Luft eindringen darf, und schüttelt das Wasser kraftig im Gefäß Dann saugt man die mit Wasserdampf gesättigte Luft durch Hahn 2 ab und erhält bei gewissen Verdünnungen Kondensation und Nebelbildung Bessere Farbungen erhält man, wenn man in das bereits verdünnte aber noch nicht kondensierte Dampfvolument durch einen der beiden Glashähne ein wenig Rauch von verbrennendem Zundschwamm, Papier, Schwefel usw eintreten läßt Durch nachheriges Schütteln oder einfacher durch Stehenlassen kann die Farbe verstärkt werden — E ist ein Heliostat oder eine sonstige

Lichtquelle Beobachtet wird durch das Gefäß A schrag von unten, ev hinter einem durchlochten, abblendenden Schirm — Die benutzten Gummischläuche müssen innen naß sein, da sie

Fig 120



Apparat zum Studium der Dampfstrahlfarben nach C Barus

in trockenem Zustande selbst zu viel Staub abgeben — Das Erwärmungsgefäß F dient u a dazu, in dem Kolben Schichten verschiedener Temperatur, dementsprechend verschiedene Stadien der Kondensation und verschiedene Farben zu erzeugen

Für genauere Messungen sind die besonders eingehend von C. Baius¹⁾ auskonstruierten Apparate heranzuziehen, von denen Fig. 120 ein Beispiel gibt. AA ist die eigentliche „Farbenrohre“ aus Zink oder Kupfer, ca. 60 cm lang, 5–7 cm breit. Dies Rohr hat drei Ansätze d, B und C. Der bereits gefarbte resp. kondensierende Dampf tritt ein durch d und tritt aus durch C. Der Boden des Gefäßes m und ebenso das Ende a ist mit klarem dünnen Glas geschlossen, ferner kann der Boden des Ansatzes B durchsichtig sein oder geschlossen werden. Das Licht (z. B. Sonnen- oder diffuses Licht) dringt ein bei L resp. a, geht durch den Dampfstrahl hindurch bis zum Boden m und wird hier entweder direkt beobachtet oder bequemer durch den Spiegel M und den Schirm N, der ein entsprechendes Loch hat, betrachtet. Schließt man das Fenster c des Ansatzes B, so sieht man die Farben im durchfallenden Lichte, wobei durch eine kleine Schicht flüssigen Wassers der Boden immer klar gehalten werden muß. Schließt man umgekehrt das Fenster a ganz, das Fenster m aber durch einen Spiegel g, der ein rundes ausgekratztes Beobachtungsloch hat, und läßt das Licht jetzt bei c durch den seitlichen Ansatz eintreten, so kann man auch die Farben im reflektierten Licht beobachten. Wegen weiterer Einzelheiten muß auf die Originalarbeit verwiesen werden²⁾.

Eine der häufigsten und intensivsten Farben, die bei derartigen Versuchsanordnungen z. B. mit zerstaubter Säure als Kondensationsmittel auftreten, ist ein intensives Blau. Indessen darf dieses Blau nicht identifiziert werden mit dem Tyndall- oder Himmelsblau, wie dies in der Regel getan wird (s. z. B. A. Bock). Das Tyndallblau ist, wie erwähnt, nur bei streng einseitiger Beleuchtung wahrnehmbar und stellt insbesondere eine Seiten- oder Aufsichtsfarbe dar, im Gegensatz hierzu erscheint das Blau des Dampfstrahls auch bei Durchsicht, und derselbe blaue Dampfstrahl gibt bei streng einseitiger, dem Tyndallversuch entsprechender Beleuchtung gar keine ausgesprochene Färbung mehr, sondern erscheint „silberweiß“, „von einem Blau ist keine Spur mehr vorhanden“ (A. Bock,

¹⁾ In der Literaturübersicht sind in Klammern kurz die Kondensationsmittel der betr. Arbeiten bezeichnet worden.

²⁾ Siehe auch J. Kießling, *Unters. u. Dämmerungserscheinungen*. Leipzig-Hamburg 1888, S. 141, einfachere Apparatur.

l c)¹⁾ Der blaue Dampfstrahl wird unsichtbar, wenn man rotes Licht zur Beleuchtung verwendet, bleibt jedoch bei blauem Lichte erkennbar. Sodann aber ist charakteristisch die große Mannigfaltigkeit der Farben, die je nach den Versuchsbedingungen wechseln, ja unter Umständen sogar in mehreren Perioden an einem einzigen Dampfstrahl wahrgenommen werden können, wie das obige Beispiel von R von Helmholtz zeigt. Da sich heute eine für alle Versuchsbedingungen unmittelbar gültige Gesetzmäßigkeit für diesen Farbenwechsel nicht aufstellen läßt, so seien einige Beispiele in den Worten der Autoren wiedergegeben.

Bei der Kondensation mit Hilfe elektrischer Entladungen fand R von Helmholtz (l c 1887), daß bei „sehr starker Elektrisierung“ der Strahl „tief azurblau“ war, was dieser Forscher auf das Vorhandensein sehr vieler kleiner, aber gleichmäßig großer Tropfchen zurückführt. „Laßt der Strom der Elektrizität allmählich nach, so wird das Blau immer weißlicher, was auf das Hinzutreten größerer Tropfchen deutet, dann aber treten purpurne, rote, später gelbe, grüne und endlich bei ganz schwacher Wirkung wieder blaßblaue Farbtöne von höherer Ordnung auf.“

J Kießling (l c 1888) findet einen „merkwürdigen Farbenwechsel“ bei seinen Nebeln in den ersten Bildungsstadien, wobei im allgemeinen zwei Perioden durchlaufen werden, nach deren Beendigung die Färbung nahezu konstant bleibt.

„Im ersten Moment der Temperaturerniedrigung bildet sich ein silberglänzender, überaus feiner, vollkommen durchsichtiger²⁾ Nebel, dessen erste, sehr schnell vorübergehende Färbung ein ganz blasses, mit einem opaleszierenden Schimmer übergossenes Orange zu sein scheint. Nun zeigt bei andauernder Druckverminderung, also gleichmäßiger Abnahme der Temperatur, das allmählich kleiner werdende zentrale Feld (der Lichtquelle bei Durchsicht) in schneller Aufeinanderfolge folgende Farben: Blaßlila, Blaßblauviolett, Hellblau, Blaulichgrün, Smaragdgrün, Gelblichgrün, Grünlichgelb, Hellorange, Dunkelorange, Blaßscharlachrot,

¹⁾ Allerdings kann auch das Seitenlicht bei andern Versuchsbedingungen farbig sein (J Kießling, l c 1888), wobei es jedoch „erheblich mattere Farben“ zeigt.

²⁾ Die Sperrungen von mir. Wo O

Blaßpurpurrot Damit ist die erste Periode des Farbenwechsels vollendet — Jede neu entstehende Farbe scheint sich vom Zenium aus über die schon vorhandenen Farben hinwegzuschieben, so daß allmählich ein vielfarbiges, aus konzentrischen Ringen bestehendes Beugungsbild entsteht. Alle Farben tragen den Charakter von Mischfarben und sind mit einem eigenartigen, mattglanzend metallischen Schimmer übergossen — Die zweite Periode des Farbenwechsels im zentralen Felde, welche sich aber nur bei Anwendung einer starkwirkenden Wasserpumpe darstellen läßt, zeigt eine viel geringere Zahl von Farben, nämlich Blaßpurpurrot, Stein grau, Olivgrün, Gelblichgrün, Bronze gelb, Orange — Wird die Druckverminderung, also die Temperaturverminderung noch weiter fortgesetzt, so treten zum Orange immer mehr rote Farbtöne hinzu, und allmählich bildet sich wieder die Anfangsfarbe der zweiten Periode, ein blasses Purpurrot, aus, worauf in einer dritten und ev. auch vierten Periode ganz derselbe Farbenwechsel wie in der zweiten Periode sich wiederholt, natürlich mit immer blasser werdenden und trüberen Farben — Ein bestimmtes Gesetz für die Aufeinanderfolge der Farben in den einzelnen Ringen habe ich nicht ermitteln können. Die Reihenfolge in bezug auf die Brechbarkeit ist ganz verschieden — — “

Was schließlich die Farberscheinungen bei Anwendung gelöster Stoffe, speziell von Säuren, als Kondensationsmittel anbetrifft, so scheint bei mittlerer Menge zerstaubter Säure die stärkste Färbung aufzutreten. Bei zu viel Säure, aber auch bei Verwendung von zu verdünnter Säure verschwinden die Farben, wobei nach A. Bock (l. c.) im ersteren Falle die Reihenfolge Gelb → Gelbblau → (Grün) → Blau beobachtet wird. Im allgemeinen ist bei reichlicher Säurezufuhr der Strahl rotlichgelb gefärbt „und behält diese Färbung bei, wenn der Dampfstrahl in diffusem Licht auf schwarzem Schum betrachtet wird“ (A. Bock, l. c.), dies ist offenbar das entgegengesetzte Verhalten zu einer echten Opaleszenzfärbung, bei welcher gegen einen dunkeln Hintergrund stets umgekehrt die blauen Strahlen besonders zum Vorschein kommen — Erwähnt sei noch, daß nach C. Barus (l. c. 1902) auch Dämpfe elektrischer Isolatoren wie Petroleum, Benzin usw. ebenfalls das Phänomen geben —

Schließlich sei darauf hingewiesen, daß auch noch andere gasformige Dispersoide außer Wassernebeln ähnliche Farberscheinungen zeigen können. Es sei erinnert an die meteorologischen Phänomene der Halos und Koronen (z. B. um Sonne, Mond und Sterne), die in der Mehrzahl der Fälle durch gasformige Eissuspensioide zustande kommen¹⁾. Ferner aber hat speziell J. Kießling (I. c. 1888) einige interessante Versuche über die Färbung von gasförmigen Suspensoiden, d. h. zerstaubten festen Teilchen angestellt. Es zeigte sich, daß gewöhnlicher, auf mechanische Weise zerriebener Staub (Kohlenpulver, Bismutsteinasche usw.) meist viel zu grob war, um mehr als ein schwaches Opaleszenzgelb bei durchfallendem Lichte zu ergeben. Nur feinsten Zementstaub gab etwas stärkere gelbe bis rotbraune Farben. Dagegen ergaben die aufgewirbelten Sporen von *Boletus cervinus* „ein überraschend glanzendes Farbenbild“. J. Kießling fand nun, daß die Gleichmäßigkeit der Teilchengröße (ihre Isopsegratie) von größter Wichtigkeit für das Zustandekommen und die Ausbildung der Farben war, so schwankten die Teilchendurchmesser bei dem immeiher schon positive Resultate ergebenden Zementstaub zwischen 0.001 und 0.08 mm, während die Größe der fast kugelförmigen *Boletus*-Sporen nur zwischen 0.026 und 0.031 mm variierte. Besonders schöne Farben zeigen auch z. B. Salmiaknebel, hergestellt aus äußerst verdünnten Gemischen von Salzsäuregas und Ammoniak. In der Regel entsteht bald ein weißer Qualm von Salmiakkriställchen. „Beobachtet man während der Entstehung dieses dichten Staubsnebels durch denselben hindurch das Bild der Sonne in einem Heliostatspiegel, so kann man leicht die Nebelbildung dann unterbrechen, wenn das Sonnenbild eben noch erkennbar ist. Dasselbe erscheint dann zuerst tief braunrot gefärbt, aber nach kurzer Zeit schon tritt zum Braunrot ein deutlich violetter Farbenton hinzu, und nach wenigen Minuten geht dieses Braunviolett in ein reines, zuletzt blendend leuchtendes Azurblau über“. Dieser Farbenwechsel vollzieht sich viel schneller beim Schütteln des Gefäßes mit Wasser. Die Farben sind nicht spezifisch nur für Salmiaknebel, sondern können auch bei Pulver- und Magnesiadampf beobachtet werden. Besonders

¹⁾ Eine eingehende Beschreibung und theoretische Diskussion dieser Erscheinungen findet sich bei J. M. Pernter, *Meteor. Optik*, Wien Leipzig, 1902.

eigentümliche Färbungen treten auf, wenn man ein Gefäß mit Salmiaknebel eine Zeit stehen und die Teilchen sich entsprechend ihrer Schwere in Schichten anordnen läßt. Je nach der Farbe des Hintergrundes, d. h. je nachdem, ob man im durchfallenden Lichte (auf weißem Grund) oder im auffallenden Lichte (auf schwarzem Grund) betrachtet, erhält man z. B. von oben nach unten folgende Farben:

| durchfallendes Licht | auffallendes Licht |
|----------------------|--------------------|
| ↓ braunlichgrau, | grünlichgrau, |
| gelblichgrün, | blauviolett, |
| blaulichgrün, | rotviolett, |
| ↓ blaugrau | gelblichbraun |

Im Sinne des Pfeils nimmt der Dispersitätsgrad ab resp. steigt die Teilchengröße. Die Durchsichts- und Aufsichtsfarben sind einander ungefähr komplementär. Die Farben der hohen dispersen ersten Schichten entsprechen ungefähr den Opaleszenzfärbungen.

2. Zur Theorie des farbigen Dampfstrahls

Von einer einigermaßen widerspruchsfreien und erschöpfenden Theorie der Farben des Dampfstrahls sind wir heute noch weit entfernt. Wie oben erwähnt, pflegte man bisher den farbigen Dampfstrahl in der Regel nur als einen Spezialfall des Tyndallkegels, man wußte ihn als eine reine diffuse Beugungsfärbung aufzufassen. Wie im vorigen Abschnitt gezeigt, bestehen aber ganz gewaltige Differenzen zwischen diesen beiden Phänomenen, wenn schon natürlich in einzelnen Stadien der Kondensation auch echte Opaleszenzfärbungen auftreten können.

Als Fundamentalfrage für eine jede Theorie der Farben des Dampfstrahls erscheint zunächst die nach dem Dispersitätsgrade der farbigen Systeme. In der Tat ist vielfach stillschweigend angenommen worden, daß auch hier die Teilchengrößen wie bei echten kolloiden Systemen mit Opaleszenzfärbungen unterhalb der Dimensionen der Lichtwellenlängen liegen, d. h. kleiner sind als etwa $0,5 \mu$. Andererseits ergaben auch verschiedenartige Schätzungen und Berechnungen zunächst Werte, die dieser Annahme entsprachen. So schätzte R. von Helmholtz (1 c) auf Grund des Zusammenhanges zwischen Dampfspannung und Kapillardruck Tropfchendurchmesser von $0,16$ bis $0,25 \mu$. In der

Annahme, daß die Farben des Dampfstrahles den Interferenzfarben der Newtonschen Ringe entsprachen, fand C Barus (l c 1895) ebenfalls zunächst Werte zwischen 0.04μ und 0.4μ , desgleichen machte C T R Wilson¹⁾ die Annahme einer durchschnittlichen Größe von 0.5μ usw. Direkte Bestimmungen mit einer Methode, die schon von G Quincke und H Landolt²⁾ benutzt wurde, ergaben indessen schon A Bock (l c) Tropfchendurchmesser zwischen ca 20 und 50μ (Späterhin findet derselbe Forscher im Anschluß an die Bestimmungsmethode von R von Helmholtz, allerdings nur unter Zuhilfenahme einiger theoretischer Annahmen, viel kleinere Werte).

Die ausführlichsten und zahlreichsten Messungen hat schließlich C Barus (l c speziell von 1902 an) angestellt. Auf Grund eines außerordentlich reichen Versuchsmaterials kam dieser Forscher zu dem Schluß, „daß es nicht wahrscheinlich ist, daß jemals Nebelteilchen in meßbarer Menge in einer (Farben zeigenden Wo O) Nebelkammer angetroffen werden, die so klein (oder kleiner) sind wie 1μ “ (l c 1908). Vielmehr ergaben verschiedene Methoden für farbige Nebel fast stets größere Werte, speziell als die der Lichtwellenlängen, z B solche von 23 bis 52μ Durchmesser, m a W Teilchen von ungefähr dem Zehnfachen der Lichtwellenlänge. Es geht aus dieser Feststellung die fundamentale Folgerung hervor, daß die Farben des Dampfstrahls keinesfalls einfache diffuse Beugungsfarben (Opaleszenzfalten) im Sinne Lord Rayleighs sein können, wie dies ja schon die phänomenologische Betrachtung zeigte. Denn die Rayleighschen Farben können bekanntlich nur von Disper-

¹⁾ C T R Wilson, Phil Trans Roy Soc 189, 265 (1897).

²⁾ Siehe H Landolt, Ber d d chem Ges 29, 2404 (1896), diese Methode besteht in ihrer einfachsten Form darin, daß man durch das Dispersoid nach einer punktförmigen Lichtquelle hinblickt. Bekanntlich erscheint dann eine „Aureole“, bei gemischtem Licht ein mehrfarbiger Ring, bei monochromatischem ein einfarbiger Ring. Bezeichnet man mit E die Entfernung der Ebene, in dem die Aureole beobachtet wird von der Lichtquelle, mit r den Radius der Aureole, mit λ die Wellenlänge des betreffenden Lichtes, so ist der Durchmesser der beugenden Teilchen $D = \frac{E}{r}$ oder auch $D = \frac{\lambda}{\sin \beta}$, wobei β der halbe Scheitelwinkel des Kegels ist, der die punktförmige Lichtquelle mit der Aureole als Kegelbasis bildet. — Über eine Modifikation mit zwei punktförmigen Lichtquellen siehe H Landolt (l c) sowie C Barus (l c 1908, S 76ff).

sorden gezeigt werden, deren Teilchen kleiner als Lichtwellenlänge sind. Wie schon hervorgehoben, kann natürlich bei den höchst dispersen Stadien der Nebel auch Opaleszenzfärbung auftreten, jedoch nur in den bekannten Farbtönen.

Von A. Bock (l. c.) ist ein blauer Dampfstrahl in der Auffassung spektroskopisch untersucht worden, hier eine Rayleighsche Färbung vor sich zu haben. Die Messung ist wegen der Veränderlichkeit des Strahles sehr schwierig. Eine besonders gelungene Versuchsreihe gab folgende Resultate:

| | rot | gelb | grün | blau | violett |
|--------------|-----|------|------|------|---------|
| $\lambda =$ | 70 | 59 | 54 | 47 | 41 |
| J beobachtet | 1 | 1 52 | 2 89 | 4 35 | 9 81 |
| J berechnet | 1 | 1 98 | 2 82 | 4 92 | 8 50 |

Die Übereinstimmung zwischen Rechnung und Beobachtung ist in der Tat so mittelmäßig, daß diese Versuche in keinerlei Sinn entscheidend erscheinen.

Von den verschiedenen andern Theorien über das Zustandekommen des farbigen Dampfstrahls sei zunächst erwähnt die Auffassung, daß die Farben Interferenzfarben sind, entsprechend den Newtonschen Farben dünner Blättchen. Schon R. von Helmholtz, J. Kießling u. a. machten auf die Ähnlichkeit aufmerksam, die sowohl in den Farbennuancen als — gelegentlich — auch in der Reihenfolge der Farben bei beiden Erscheinungen besteht. Sodann vertrat C. Barus in seinen ersten Arbeiten (bis ca. 1895) eine analoge Ansicht, bis seine genaueren Teilchengrößenbestimmungen ihm zeigten, daß die Grundlage dieser Theorie — die Kleinheit der Tropfchengröße verglichen mit den Lichtwellenlängen — nicht mehr zutrifft, so daß dieser Forscher die genannte Auffassung aufgab. In der Tat sind gegen eine Erklärung der Nebelfarben nur durch Newtonsche Interferenz auch noch alle die Bedenken einzuwenden, die bereits oben (S. 391) über die Interferenz als alleiniges, selbständiges farbenbildendes Prinzip namhaft gemacht wurden.

Sodann ist später von A. Bock (l. c. 1903) noch die Auffassung entwickelt worden, daß die Farben des Dampfstrahls Erscheinungen der optischen Resonanz sind, wie sie z. B. oben S. 367 angedeutet wurden. Seine Messungen scheinen in der Tat diese Auffassung zu stützen, er glaubt das Gesetz zu

finden, daß „der Durchmesser der Wasseikugeln direkt proportional ist der Länge der Lichtwellen, welche die Kugeln selektiv reflektieren“, sowie „daß der Durchmesser der Tropfen von der Ordnung der Wellenlänge derjenigen Lichtart ist, welche er selektiv reflektiert“. Auf den Widerspruch, den dies Resultat, das u a mit Hilfe der R von Helmholtzschen Methode der Teilchenschätzung aus Dampfspannungsdaten abgeleitet wird, mit den direkten früheren Messungen desselben Autors ergibt, wird indessen nicht hingewiesen. Ferner kann gegen diese Theorie eingewendet werden, daß eine direkte Übertragung der an metallischen Dispersoiden gewonnenen Anschauungen auf so schlecht leitende Teilchen wie Wassertropfen, speziell ohne Berücksichtigung der Dielektrizitätskonstantenwerte usw., sehr bedenklich erscheint¹⁾

Schließlich hat auch G Mie²⁾ in seiner mehrfach erwähnten großen Arbeit über die Optik kolloider Metalle darauf hingewiesen, daß die von ihm auf elektromagnetischer Grundlage vorgenommene Erweiterung der Rayleighschen Theorie der Beugungsfärbung auch eine Erklärung und Berechnung der Dampfstrahlfärbung gestattet. Zu diesem Schluß muß allerdings hervorgehoben werden, daß die Miesche Theorie sich ausdrücklich auf Dispersoide bezieht, deren Teilchendurchmesser kleiner als Lichtwellenlänge ist, während die Messungen von C Barus für den farbigen Dampfstrahl ganz allgemein Teilchengrößen von Überlichtwellenlänge ergeben

¹⁾ Analoge Einwände gelten gegen die Untersuchungen von J Kossonogoff (Physik Zeitschr 4, 208, 426, 516, 1904), der die Größe der Schuppen der Schmetterlingsflügel usw mit den Wellenlängen des von ihnen ausgesandten Lichtes verglich, und aus einer quantitativen Übereinstimmung dieser Größen auf ein Resonanzphänomen schloß. Merkwürdigerweise fand er für die als „Isolatoren“ aufzufassenden Chitinschuppen Gleichheit zwischen Durchmesser und ausgesandter Wellenlänge, während bei zerstaubten Metallen und Anilinfärbungen der Teilchendurchmesser ca eine halbe Wellenlänge des betreffenden Lichtes betrug. So interessant diese Beziehungen sind, so scheinen sie doch dem Verfasser einer nochmaligen, erweiternden Untersuchung zu bedürfen, ehe man hier tatsächlich in der optischen Resonanz das farbbildende Prinzip anerkennen kann (siehe hierzu w u über die Theorie der Farben kolloider Metalle, ferner die Einwände von F Pockels, Physik Zeitschr 5, 155, 1904, G Mie, l c

²⁾ G Mie, Ann d Physik [4] 25, 424 (1908)

haben. Es mußte also gezeigt werden, entweder, daß die Barusschen Messungen falsch sind — was wohl in keinem Falle anzunehmen ist —, oder aber, daß es auch noch Farben in viel hoher dispersen Systemen aus „farblosen“ resp. „vollkommen leitenden“ Phasen gibt, falls man die Richtigkeit der Mieschen Schlußfolgerung aufrecht erhält.

Es ergibt sich also, daß die bisherigen Theorien der Dampfstrahlfarben sich noch keineswegs soweit geklärt haben, daß eine Entscheidung für ein bestimmtes farbbildendes optisches Prinzip getroffen werden konnte. Vielleicht kann man auch sagen, daß vermutlich kaum ein einziger einfacher Faktor, sondern eine Mehrzahl derselben hier herangezogen werden muß¹⁾.

Der Verfasser möchte nun mit allem Vorbehalt auf eine weitere Erklärungsmöglichkeit hinweisen, die, soweit ihm bekannt, bisher noch nicht hervorgehoben wurde, und welche die Dampfstrahlfarben verknüpft mit einer meteorologischen Erscheinung, an welche hier zu denken eigentlich sehr nahe liegt. Es ist dies die Erscheinung des Regenbogens, genauer, all der verschiedenen, ebenfalls wie die Dampfstrahlfarben außerordentlich variablen Farberscheinungen, welche gasförmige Himmelsdispersoide (Luft, Wasserdampf als Dispersionsmittel und Wassertropfchen verschiedensten Dispersitätsgrades als disperse Phase) zeigen. Man kann in der Tat zunächst phänomenologisch vielfache Analogien zwischen beiderlei Erscheinungen namhaft machen. Zunächst ist die dispersoidchemische Zusammensetzung, wie erwähnt, dieselbe. Auch die Farben des Dampfstrahls sind wie die des Regenbogens erkennbar in diffusem Tageslicht. Wie oben beschrieben, ist zur Beobachtung des Dampfstrahlphänomens sowohl ein dunkler Hintergrund (dunkle „Regenwand“) als auch insbesondere eine einseitige Beleuchtung vom Rücken oder von der Seite des Beobachters vorteilhaft, ohne unbedingt notwendig sein zu müssen²⁾. Vor allem

¹⁾ Herr Prof. Dr. C. Barus war so freundlich, dem Verfasser brieflich mitzuteilen, daß nach seiner jetzigen Auffassung die Farben des Dampfstrahls vermutlich erklärt werden konnten als „Superpositionen einer Interferenzerscheinung auf einer Beugungserscheinung“.

²⁾ Daß auch bei Durchsicht, d. h. bei Betrachtung eines Regens gegen die Sonne Regenbogen entstehen können, die nur wegen

abei zeigt der Regenbogen ebenso wie der Dampfstrahl eine außerordentliche Variabilität in der Qualität der Farben, ihrer Reihenfolge, ihrer Intensität und ihrer Breite, und insbesondere variieren die genannten Größen stark mit dem Dispersitätsgrade des Systems, d. h. mit der Tropfchengröße. Diese Variation der Farben einerseits des Dampfstrahls geht schon aus den Schilderungen des vorigen Abschnitts hervor. In Fig. 117 werden ohne Zweifel die Tropfen immer größer in der Richtung des Pfeils, d. h. je weiter der Dampf abgekühlt und je weiter die Kondensation fortgeschritten ist. Desgleichen gibt A. Bock (l. c.) an, daß bei zu großer Sauezufuhr der Tropfenradius sich verkleinert unter gleichzeitigem Farbubergang gelb \rightarrow gelbblau \rightarrow (grün) \rightarrow blau usw. Wie aber schon J. Kießling mit Nachdruck hervorhob (siehe oben S. 436), ist das Gesetz dieser Farbenänderung außerordentlich kompliziert, so daß bisher keine Regel gefunden werden konnte. In ganz analoger Weise variieren die genannten vier Größen beim Regenbogen (bekanntlich im Gegensatz zu der langlaufigen Meinung)¹⁾, und es ist von J. M. Pernter gezeigt worden, daß nur durch die Variation des Dispersitätsgrades die allerverschiedensten Regenbogen entstehen können. Die Airé-Perntersche Theorie des Regenbogens lehrt „daß das Aussehen der Regenbogen ein sehr verschiedenartiges sein kann und daß dasselbe ausschließlich von der Tropfengröße abhängt“ (O. D. Chwolson, l. c. 723). Von J. M. Pernter sind auch (l. c.) eine ganze Reihe von Farbenbildern berechnet worden, welche von Nebeln verschiedenen Dispersitätsgrades, aber sonst völlig gleicher Beschaffenheit aufgezeigt werden müssen. Besonders interessant ist die Erscheinung des weißen Regenbogens, der nach J. M. Pernter nur bei den

der großen Helligkeit der Sonne nicht wahrgenommen werden, ist von J. M. Pernter dargelegt worden (Meteorol. Optik, 1902, S. 501ff). Derselbe Autor weist auch auf die hierfür günstigeren Bedingungen an experimentell erzeugtem „Regenbogen“ hin.

¹⁾ Es wird dabei als bekannt vorausgesetzt, daß die rein refraktometrische Theorie des Regenbogens von Descartes falsch ist, da sie nur für eine Tropfengröße, dazu noch für unendlich große Tropfen gilt. Siehe J. M. Pernter, Ber. Ak. d. Wiss. Wien 106, IIa, 135 (1897), Meteorol. Zeitschr. 15, 73 (1898), Zeitschr. f. d. phys. u. chem. Unterr. 12, 338 (1899), Meteorol. Optik, Leipzig-Wien 1902, S. 482ff usw., siehe auch O. D. Chwolson, Lehrb. 2, S. 710ff.

höchst dispersen Nebeln auftritt, in zwei Fällen erhielt er für derartige weiße Regenbogen in der Natur durch Rechnung ca 18 und 20 μ für die Tropfengröße, bei zwei im Laboratorium durch äußerst feine Zerstaubung erzeugten, deutlich weißen Regenbogen ergab die direkte Messung nach der oben S 439 angegebenen Methode Teilchengrößen von nur 53 und 84 μ . Ganz analog ist aber oben von Kießling berichtet worden, daß in seinem Apparat im allerersten, also dem höchst dispersen Kondensationsstadium ein „silberglänzender, überaus feiner usw.“ Nebel auftrat, der erst später, in einem weiteren Kondensationsstadium, farbig wurde. Auch die interessante und theoretisch so wichtige Erscheinung der Neben-Regenbogen findet ihre Parallele in den mehrfachen farbigen „Koronen“, die z. B. mit dem Barusschen Apparat beobachtet werden und deren Farbe und Anzahl außerordentlich variiert je nach den Versuchsbedingungen, insbesondere je nach der Tropfengröße.

Als Hauptschwierigkeit einer direkten Identifizierung der Farben des Dampfstrahls mit denen des Regenbogens erscheint die übliche Vorstellung, daß es sich bei letzteren Erscheinungen um viel grober disperse Systeme handelt. Indessen zeigt die nähere Betrachtung, daß zum mindesten die Größenordnung der Teilchen doch in beiden Fällen ungefähr dieselbe ist. Wie erwähnt, fand C. Barus im farbigen Dampfstrahl nie Teilchen unter 1 μ , wohl aber solche von 5, ja sogar von 14, 16 und 20 μ ¹⁾. Auf der andern Seite gibt J. M. Pernter (l. c.) an, beim experimentell erzeugten, besonders hochdispersen weißen Regenbogen nach derselben optischen Methode Teilchengrößen von 5–8 μ erhalten zu haben. Diese, auch theoretisch völlig unabhängig voneinander gemachten Bestimmungen zeigen, daß in der Tat die Größenordnung des Dispersitätsgrades in beiderlei Erscheinungen dieselbe ist. Hinzu kommt aber, daß die Schichtdicke der farbengegebenden Dispersoide gewaltig differiert, so daß bei dem kosmischen Phänomen des Regenbogens auch bei größeren und infolgedessen schwächer gefärbten Tropfen bei der außerordentlichen Zahl oder Konzentration derselben noch Farben wahrgenommen werden können, die bei dem kleinen Maßstab der Laboratoriumsversuche

¹⁾ C. Barus, l. c. 1908, S. 113, Tab. 48, letzte Spalte

nicht mehr deutlich sind resp sich bei einer punktförmigen Beleuchtungsquelle auf einen zu kleinen Kreis zusammenziehen¹⁾ Auch dieses wesentliche Moment der ungefähren Übereinstimmung der in Frage kommenden Dispersitätswerte spricht also durchaus für die enge Verwandtschaft beider Erscheinungen

Die Airé-Peintersche Theorie des Regenbogens beruht nun insbesondere in einer Erweiterung der Descartesschen geometrischen Theorie im Sinne der Wellenlehre des Lichtes²⁾ Neben der Brechung und Dispersion des Lichtes in den Wassertropfchen kommen für diese umfassendere Theorie die Erscheinungen der Beugung des ein- und austretenden Lichtes und die hieraus folgenden Interferenzphänomene in Betracht Und zwar spielen Beugung und Interferenz die wichtigste Rolle bei der Entstehung der zur Beobachtung gelangenden Farben des Regenbogens In der Tat sagt J M Peinter direkt, daß „der Regenbogen eine Beugungserscheinung ist“ (I c 1907, S 544), und erbringt durch Laboratoriumsversuche „den Beweis, daß das Farbenbild des Regenbogens eine Beugungserscheinung ist“ (I c 1902, S 545) Die aus dem Tropfchen austretende Lichtquelle erfährt an der Tropfchenoberfläche eine eigentümliche Verzerrung, erleidet hierdurch eine Beugung und gibt gleichzeitig zu Interferenzen und infolgedessen zu Farbungen Anlaß Wegen der näheren, namentlich mathematischen Begründung dieser Theorie, die auch nach O D Chwolson (I c S 719) „große mathematische Schwierigkeiten bietet“, muß auf die zitierte Literatur verwiesen werden

Dem Verfasser erscheint auf Grund der angeführten Analogien und Übereinstimmungen eine erneute Bearbeitung der bisher noch ungeklärten Theorie der Dampfstrahlfarben und verwandter Phänomene³⁾ vom Standpunkte der Airé-Pern-

¹⁾ Der Radius des Beugungskreises einer Korona ist bekanntlich umgekehrt proportional der Größe der abbeugenden Teilchen (siehe oben S 439)

²⁾ Diese Erweiterung entspricht ungefähr der Entwicklung der geometrischen Abbildungslehre zu einer wellentheoretischen durch E Abbe

³⁾ Es ist selbstverständlich, daß die allgemeinen Prinzipien dieser Theorie auch für die optischen Erscheinungen suspensoider Systeme (Staub, Rauch), sowie mit einigen quantitativen Änderungen auch

terschen Regenbogen theorie von begründetem Interesse¹⁾ Wünschenswert wäre dabei bei der weiteren experimentellen Behandlung dieser Probleme scharf definierte Belichtungsbedingungen anzuwenden und anzugeben Eine große Zahl namentlich älterer Angaben erschweren durch Nichtbeachtung dieses Umstandes ihre sachgemäße theoretische Deutung Ergabe die nähere theoretische und experimentelle Untersuchung tatsächlich eine Bestätigung der angedeuteten Auffassung, so würden sich diese Farberscheinungen deuten als Konsequenzen von Brechungs-, Beugungs- und Interferenzvorgängen in grobdispersen Systemen (d h solchen mit Teilchengrößen über Lichtwellenlänge)

§ 23. Metallische oder Oberflächen-Farben in Kolloiden.

1. Allgemeine optische Eigentümlichkeiten von Systemen mit metallischen Farben

Wie mehrfach erwähnt, sind Metalle und, wie man infolgedessen schließen kann, auch

Dispersoide mit metallischer disperser Phase, durch ganz besondere optische Eigentümlichkeiten ausgezeichnet Da diese Eigentümlichkeiten nirgends so sehr als gerade bei den Farberscheinungen von Metalldispersoiden eine Rolle spielen, seien sie hier kurz zusammengestellt Es sind dies Das abnorm große Reflexionsvermögen, der hiermit im engsten Zusammenhang stehende große Wert des allgemeinen Absorptions- oder Extinktionsvermögens (vollständige Auslöschung in Schichten von Lichtwellendicke), und drittens die Erscheinung der anomalen Dispersion Beispiele für das hohe Reflexionsvermögen metallischer Phasen sind bei Beschreibung der Metallstrahlung (S 68 ff) gegeben worden, die Größe und Eigenart der allgemeinen Extinktion in Metalldispersoiden ist auf S 314 ff geschildert worden, und für die Er-

für flüssige und feste Dispersoide mit Teilchen über Lichtwellendimensionen Geltung haben müssen

¹⁾ Vielleicht kann in dem S 442 Anm 1 zitierten Ausspruch von C Barus schon eine Annäherung an diese Auffassung erblickt werden

scheinung der anomalen Dispersion finden sich Angaben in Kap 7

Neben den eigentlichen Metallen und optisch auf den ersten Blick verwandten Stoffen (Kohle, Mineralien wie Metallsulfide etc) existiert nun eine große Anzahl von Körpern, die nur für gewisse Lichtwellenlangen ein entsprechend starkes Reflexions- und Absorptionsvermögen besitzen. Es sind dies u. a. viele organische Farbstoffe, deren großes Absorptionsvermögen für ausgewählte Wellenlangen schon im Namen ausgedrückt ist, deren abnormes Reflexionsvermögen sich aber deutlich in den bekannten Erscheinungen der „Oberflächenfarben“ und des „Metallglanzes“ dieser Stoffe in festem Zustand kundgibt (Fuchsin etc). In der Tat verhalten sich solche Farbstoffe in bestimmten, sie charakterisierenden Spektralbezirken optisch ganz analog den Metallen, wie die Untersuchungen von W. Haidinger, G. Stokes, A. Kundt, C. Christiansen, A. Pflüger u. a. gezeigt haben, und man spricht daher auch bei diesen Stoffen von „metallischer Absorption und Reflexion innerhalb bestimmter Spektralgebiete“ resp. allgemein von „metallischen Farben“. Diese Übereinstimmung solcher Farbstoffe mit Metallen bezieht sich aber auch auf das Vorhandensein von anomaler Dispersion bei den eisternen, wie in Kap 7 gezeigt werden wird. In der Tat ist ja letztere Erscheinung bekanntlich gerade an einem organischen Farbstoff (Fuchsin, C. Christiansen) zuerst nahe untersucht worden. Es erscheint aus diesen Gründen plausibel, daß wir von vornherein weitere Analogien und Übereinstimmungen auch im optischen Verhalten disperser spez. kolloider Metalle und derartiger, insbesondere organischer Farbstoffe erwarten dürfen.

2 Körper- und Oberflächenfarben, experimentelle Unterschiede

Bereits die oberflächliche Betrachtung etwa eines Stückes metallischen Kupfers oder eines Fuchsin-kristalls legt nahe, daß die Farben dieser Gebilde von anderer Beschaffenheit und von anderer Entstehungsart sind als etwa die Farbe von roter Tinte oder dem dilut gefärbten roten Bleiglas. Man spricht im ersteren Falle von Oberflächen-

farben, im zweiten von Körperfarben Metalle, viele Farbstoffe, ferner etwa die Flügel mancher Schmetterlinge und Käfer zeigen Oberflächenfarben, man erkennt dieselben am besten bei Betrachtung im reflektierten Licht, z B auf dunklem Hintergrund und bei Anwendung eines intensiven, begrenzten Lichtstrahls (ähnlich wie beim Tyndallversuch) Im Gegensatz hierzu entsprechen die Körperfarben den häufig auch als Durchsichtsfarben bezeichneten Farben, wie man sie speziell bei Betrachtung eines gegen das Licht oder gegen einen weißen Hintergrund gehaltenen Körpers wahrnimmt

Die nähere experimentelle Charakterisierung dieser zwei Farbarten, wie sie zum ersten Male wohl von W Haidinger (1852) versucht wurde, ergibt folgende Verschiedenheiten¹⁾, wobei die etwas kompliziertere Frage ihrer verschiedenen Entstehung zuletzt besprochen werden möge

a) Farbiger Glanz Der sinnfälligste Unterschied zwischen Körper- und Oberflächenfarben ist vielleicht das Vorhandensein des „farbigen Glanzes“ (Oberflächenglanzes, Me-

¹⁾ Eine kurze Diskussion dieser zwei wichtigen Klassen von Farbphänomenen erscheint dem Verfasser auch hier nicht überflüssig, insofern als einerseits die Lehrbücher diese Frage meist sehr kurz, z T auch ungenau behandeln, andererseits aber eine möglichst klare Begriffsbestimmung dieser zwei Farbarten von größter Wichtigkeit ist für das Verständnis der Farbvariationen in dispersen Systemen Sodann kann man aus neueren und neuesten Publikationen entnehmen, daß diese Unterschiede und ihre Konsequenzen keineswegs z B allen Chemikern und Physikochemikern vollkommen geläufig sind, so daß etwa bei der Angabe der Farben fester organischer (und anorganischer) Farbstoffe sehr oft jede Auskunft darüber fehlt, ob es sich um Oberflächenfarbe oder um Körperfarbe handelt Je höher dispers dabei in betreffenden Pulver Niederschläge usw sind, je größer also ihre absolute und spezifische Oberfläche ist, um so wichtiger wird die scharfe Kennzeichnung von Oberflächen- und Körperfarben Eine solche Unterscheidung ist aber sehr wichtig, da diese zwei Farben an ein und demselben Stoff auftreten können und dabei in der Regel maximal verschieden, nämlich einander komplementär sind, s w u im Text Weiteres über Körper- und Oberflächenfarben siehe auch W von Bezold, Die Farbenlehre, Braunschweig 1874, E Büchke, Physiologie der Farben usw 2 Aufl Leipzig 1887, B Walter, Die Oberflächen- und Schillerfarben, Braunschweig 1895, Wih Ostwald, Malerbriefe, Leipzig 1904 usw, ferner R W Wood, Physic Rev 14, 315 (1902)

talglanzes) bei letzteren. Es ist bekannt, daß auch farblose Stoffe wie Glas, Diamant oder Spaltstücke von Zinkblende intensiv „glanzen“ können. In diesen Fällen handelt es sich indessen um „farblosen“ Glanz, eine Konsequenz totaler Reflexion infolge geeigneter Brechungsindices und Einfallswinkel. Zum Unterschied zu diesen „farblosen“ Glanzerscheinungen ist aber der Glanz einer Goldplatte, eines Pyrit- oder eines Fuchsinkristalles dazu noch „farbig“¹⁾

Nun können mehrere Fälle angeführt werden, in denen Systeme mit Körperfarben ebenfalls farbiges Licht reflektieren, und es fragt sich, in welcher Weise diese Fälle von solchen typischer Oberflächenfarben unterschieden werden können.

Zunächst reflektiert eine auf weißem Hintergrund liegende rote Bleiglasplatte ebenfalls rotes Licht, desgleichen sind die Farben aller mit „Lasurfarben“ hergestellten Gemälde Reflexionsfarben. Diese Farben entstehen bekanntlich dadurch, daß das Licht die Körperfarbe besitzende Schicht durchdringt, vom Hintergrunde reflektiert wird, die Farbschicht ein zweites Mal durchdringt und dann erst ins Auge gelangt. Man sieht diese Farben jedoch nicht mehr, falls man einen dunklen Hintergrund, z. B. schwarzes Papier, wählt, und durch senkrechte Betrachtung event. Abblendung den Einfluß seitlich eindringenden Lichtes ausschaltet. Im Gegensatz zu den echten Oberflächenfarben sind also derartige farbige Reflexionen nur auf hellen Hintergründen möglich, während umgekehrt echte Oberflächenfarben auf dunklem Hintergrund am deutlichsten erscheinen.

Eine mit der geschilderten Form verwandte Art farbigen Glanzes zeigen farbige Gegenstände z. B. Papiere, Gemälde etc., die mit einer Schicht von glanzendem Erweiß, Leim (Glanz-papiere) oder mit Lacken etc. überstrichen worden sind (Firnissen von Gemälden, Lackieren, Glasieren etc.). Hier handelt es sich indessen offenkundig um zusammengesetzte Farbsysteme mit kombinierten optischen Effekten, nicht um

¹⁾ Streng genommen findet auch bei jeder Reflexion an farblosen Körpern, wie bereits oben erwähnt, eine gewisse chromatische Zerlegung statt infolge der Abhängigkeit des Brechungsvermögens von der Wellenlänge. Praktisch ist diese Chromolyse aber vielfach ganz zu vernachlässigen.

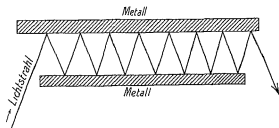
Farben, die man einem einheitlichen Körper zuschreiben kann. Der Glanz entsteht additiv erst durch Kombination des nicht glänzenden Papiers mit der stark unzersetztes Licht reflektierenden Deckschicht. In gewissem Sinne reciproke, zusammengesetzte Farberscheinungen mit farbigem Glanz zeigen z. B. Spiegel aus farblosem Metall, die mit einer durchsichtigen farbigen Lackschicht überzogen sind, oder, um ein technisches Beispiel zu bringen, kleine derartige Metallpartikel (z. B. Aluminiumpulver), die in Farblacken aufgeschwemmt sind, welche letzte durchsichtig d. h. mit Körperfarben eintrocknen (technische Bronzefarben). In diesen Fällen handelt es sich ebenfalls um „kombinatorische Reflexionsfarben“, zusammengesetzt aus Phasen mit Körperfarben und solchen mit starkem allgemeinen Reflexionsvermögen, nicht jedoch um echte Oberflächenfarben eines einheitlichen Stoffes. Die sicherste experimentelle Unterscheidung dieser „unechten“ Erscheinungen des farbigen Glanzes von dem farbigen Glanz echter Oberflächenfarben wird ermöglicht, falls der zu untersuchende Körper zerbrochen werden kann. Ein glasierter Ziegel zeigt auf der Bruchfläche keinen farbigen Glanz, während ein Stück Gold oder ein Fuchsinkristall auf jeder Bruchfläche dieselbe Erscheinung gibt wie auf der ursprünglichen (W. Haidinger)¹⁾

In manchen Fällen scheinen nun Stoffe, für welche Oberflächenfarben als charakteristisch angesehen werden, nur farblosen Glanz zu zeigen z. B. poliertes Silber oder Platin. Sehen wir ab vom ultraroten und ultravioletten Teile des Spektrums, in denen auch diese Metalle ohne weiteres selektiven oder „farbigen“ Glanz zeigen, so muß zunächst daran erinnert werden, daß jeder Stoff mit Oberflächenfarbe (ebenso wie ein solcher mit Körperfarbe unter geeigneten Bedingungen) neben farbigem auch unzerlegtes, weißes Licht reflektiert. Bei Metallen, wie Silber und Platin etc., ist dieser unzerlegt reflektierte Lichtanteil nun sehr erheblich, um so größer, je besser poliert diese Stoffe sind. Wie indessen schon vor

¹⁾ Unter Berücksichtigung von Dichroismus (Abhängigkeit der Farbe von den optischen Achsen) bei Kristallen, von den Farbvariationen, die infolge oberflächlicher Oxydation zwischen alten und frischen Bruchflächen bestehen können usw.

100 Jahren B Prévost¹⁾ in einer sehr bemerkenswerten Arbeit gezeigt hat, lassen auch Metalle wie Silber eine deutliche Farbe erkennen, falls man den neben der eigentlichen Oberflächenfarbe mitgespiegelten Anteil unzerlegten Lichtes ausschaltet resp verringert. Es gelingt dies z. B. dadurch, daß man ein und denselben Lichtstrahl mehrmals an demselben Metall reflektieren läßt, indem man ihn etwa nach Art der beistehend abgebildeten Versuchsanordnung (Fig 121) zwischen zwei Platten hin und hergehen läßt. Bei jeder folgenden Reflexion wird hierbei der Bruchteil des farbig zerlegten Lichtes größer, der des unzerlegten geringer. Es ergibt sich auf

Fig 121



diese Weise, daß die Oberflächenfarbe des Goldes tief rot-orange, diejenige des Silbers gelb bis orange, die des Kupfers purpurrot usw. ist. „Es gibt in Wahrheit weder ein weißes noch ein graues Metall, alle diejenigen, denen man diese Farbe zuschreiben pflegt, zuweilen mit dem Beiwort mit blaulichem oder rotlichem Ton — haben eine eigene, lebhaft und entschiedene Farbe“ (B Prévost, I c 440).

Man muß also zur optimalen Erkennung der „wahren“ Oberflächenfarbe derartiger Stoffe das unzerlegte weiße Licht möglichst auszuschalten resp. ebenfalls zu zerlegen suchen. Teilweise gelingt dies schon dadurch, daß man konkave Oberflächen an Bruchstücken, Hohlungen, Einschnitten, Kerben, Lochern etc. beobachtet, in denen augenscheinlich eine mehrfache Spiegelung und damit eine weitgehendere Zerlegung des weißen Lichtes stattfindet als an konvexen Flächen. In der Tat ist es eine alte, zu künstlerischen Zwecken vielfach

¹⁾ B Prévost, Ann. chem. phys. (II) 4, 192, 436 (1817)

angewandte Erfahrung, daß Kupfer- oder Goldkelche innen viel lebhafter gefarbt sind als außen, und Analoges gilt bei getriebenen Metallarbeiten für konkave Verzierungen, verglichen mit konvexen¹⁾

b) Einfluß von Blick- oder Beleuchtungswinkel
Ein weiterer Unterschied zwischen Körper- und Oberflächenfarben besteht darin, daß erstere in der Regel unverändert bleiben, wenn man statt senkrecht schief auf sie blickt resp. schiefe Beleuchtung anwendet, während letztere ihre Nuance unter Umständen sehr stark verändern können. Eine rote Bleiglasplatte bleibt rot bei jeder Blick- oder Beleuchtungsrichtung²⁾. Im Gegensatz hierzu wird z. B. eine Zinkplatte bei schräger Betrachtung bläulich, eine Nickelplatte gelblich, und Eisen ist bei senkrechter Reflexion rotlich, bei schräger dagegen bläulich (B. Walter)³⁾. Besonders stark ist diese Veränderlichkeit der Farbe mit dem Einfallswinkel bei organischen Farbstoffen, den eigentlichen „Schillerstoffen“. Indigo auf Glas gerieben und durch dasselbe betrachtet, sieht, wie schon W. Haidinger (1852) fand, blau aus bei kleineren Einfallswinkeln, rot bei größeren. Fuchsin kristallflächen (in Luft) sehen bei senkrechter Betrachtung gelblichgrün aus, ihr Reflexionsmaximum liegt bei der Fraunhoferschen Linie E. Bei schräger Betrachtung erscheinen sie dagegen bläulichgrün, ihr Reflexionsmaximum liegt bei der Linie F. Analog sieht Diamantgrün G bei senkrechter Betrachtung

¹⁾ Siehe B. Prevost, l. c. S. 440, E. Brücke, *Physiol. d. Farben*, l. c. S. 118, über Metallganz im allgemeinen siehe auch E. Brücke, *Sitz. Ak. Wiss. Wien, Math. nat. Abt.* 53, 177, ferner W. Haidinger, *Poggend. Ann.* 91, 599 (1854), daselbst ein längeres Zitat von Dove über Metallganz.

²⁾ Ausgenommen sind hier Systeme mit Körperfarben, die abnorm starken Poikilochroismus zeigen, so daß durch eine schiefe Beleuchtung z. B. eine größere Schichtdicke durchlaufen und damit eine andere Körperfarbe erhalten wird — und ferner Kristalle mit Dichroismus, bei denen also die Farben mit der optischen Achse des Kristalles variieren. Über den Zusammenhang zwischen Dichroismus und Oberflächenfarben sowie ihre Unterscheidungen siehe weiter unten in diesem Abschnitt.

³⁾ B. Walter, l. c. S. 37, siehe auch W. Rosenberg, *Z. f. Physik u. math. Unterr.* 1889, Nr. 6 (zit. nach O. D. Chwolson, *Lehrb.* II, S. 526).

orangeiot aus (Reflexionsmaximum bei der Linie C), bei schräger Betrachtung jedoch gelb (Reflexionsmaximum bei der Linie D)¹⁾ Nach B. Walter besteht dabei die Regel, daß sich die Oberflächenfarbe bei Vergrößerung des Einfallswinkels (bis zu einem rechten) im spektralen Sinne von Rot nach Violett, d. h. von längeren zu kürzeren Wellenlängen verschiebt. In der Tat zeigen die zuletzt angeführten zwei Beispiele organischer Farbstoffe die Angemessenheit derselben für diese Fälle, dagegen stimmt die Regel anscheinend nicht für Indigo und Eisen, die sich gerade umgekehrt verhalten, desgleichen nicht für konzentrierte Fluoreszenzlosungen, bei denen ebenfalls mit wachsendem Einfallswinkel ein Farbubergang blauviolett → rot → an ihrer Begrenzungsfläche zu dicken Glaswänden beobachtet werden kann. Indessen handelt es sich in letzteren Fällen um spärungsweise Farbänderungen resp. um den Wechsel der zwei äußersten Spektralfarben, derart, daß das Oberflächenspektrum durch das Ultraviolette und Ultrarote hindurchgeht und physiologisch erst wieder wirksam wird im Roten. Es handelt sich also nur um einen scheinbaren Widerspruch zu der Walterschen Regel, in wirklichem Gegensatz zu ihr stande etwa die Verschiebung von Blau über Grün nach Gelb bei zunehmendem Einfallswinkel.

c) Einfluß des Brechungsvermögens des angrenzenden Mediums. Eine Körperfarbe bleibt ungeändert, wenn man sie statt durch die Luft durch ein isotropes planparalleles Medium von beliebigem Brechungskoeffizienten betrachtet. Bleiglas bleibt rot durchsichtig hinter Glas, Wasser, Schwefelkohlenstoff usw. Im Gegensatz hierzu ändern sich Oberflächenfarben unter Umständen äußerst stark bei Variation des angrenzenden Mediums. So verhalten sich die von Gold in Luft reflektierten Lichtmengen im Rot, Grün und Violett wie 919 : 722 : 313, die von Gold in Kronglas als angrenzendes Medium reflektierten Lichtmengen für die gleichen Farben jedoch wie 946 : 810 : 411), es wird im letzteren Falle

¹⁾ Diese Beispiele sind besonders ausführlich untersucht worden von B. Walter, I c S. 62, daselbst Näheres über die quantitative Bestimmungs- und Berechnungsmethode.

²⁾ B. Walter, I c S. 40.

also relativ mehr violettes und grünes Licht reflektiert als im ersteren, das Gold sieht durch Kronglas also grünlicher aus als durch Luft. Besonders groß ist diese Abhängigkeit wiederum bei organischen Farbstoffen. Diamantgrün zeigt an Luft eine rote, an Kronglas eine fast reingelbe, am Diamanten eine grüngelbe Oberflächenfarbe, Fuchsin (fest) zeigt die entsprechenden Variationen gelbgrün \rightarrow blaugrün \rightarrow blau. Bei organischen Farbstoffen besteht nach B. Walter die Regel, daß die Oberflächenfarbe sich mit Zunahme des Brechungsindex des angrenzenden Mediums im spektralen Sinne von Rot nach Blau, von längeren nach kürzeren Wellenlängen verschiebt, wie dies die genannten Beispiele zeigen¹⁾. Für Metalle läßt sich nach B. Walter eine entsprechend einfache Regel nicht geben²⁾. Im allgemeinen entspricht also auch eine Vergrößerung des Brechungsvermögens des angrenzenden Mediums einer Vergrößerung des Einfallswinkels.

d) Polarisation der Oberflächenfarben. Ein besonders wichtiger Unterschied zwischen Körper- und Oberflächenfarben besteht nach W. Haidinger³⁾ darin, daß erstere nicht polarisiert sind, während letztere stets polarisiert, und zwar, wie schon von D. Brewster⁴⁾ (1830) gefunden wurde, elliptische Polarisation zeigen⁵⁾. Ausgenommen sind hierbei senkrechter und streitender Einfall des Lichtes, bei dem das reflektierte Licht linear polarisiert bleibt. Streng genommen zeigen nun auch Objekte mit Körperfarben z. B. ein Stück rotes Bleiglas, speziell bei Betrachtung gegen einen hellen Hintergrund, lineare Polarisation, da bekanntlich bei jeder Reflexion eine teilweise Polarisation erfolgt. Es sind also in den Fällen, in welchen eine Durchsicht des zu

¹⁾ B. Walter, I c S 59 usw.

²⁾ B. Walter, I c S 39.

³⁾ W. Haidinger, Sitz-Ber. Ak. Wiss. Wien, Math. nat. Kl. 8, 97 (1852).

⁴⁾ D. Brewster, Phil. Trans. 1830, 291, Poggendorfs Ann. 21, 219 (1830), siehe ferner W. Haidinger, I c, G. Stokes, Poggendorfs Ann. 91, 300 (1854) usw.

⁵⁾ Über die experimentellen Kennzeichen elliptischer Polarisation siehe S. 211. Ausführlichere Angaben über elliptische Polarisation speziell an Farbstoffen und Literatur siehe A. Pflugger in Kayser's Handb. d. Spektr. 3, 509ff. (1908).

untersuchenden Objektes mit Körperfarbe gegen die beleuchtende Lichtquelle nicht möglich ist, scharf die Methoden zur Unterscheidung von partieller linearer Polarisation und elliptischer anzuwenden (siehe S 211)

Eine Konsequenz des Vorhandenseins elliptischer Polarisation bei Objekten mit Oberflächenfarbe ist die Tatsache, daß diese Farben variieren müssen je nachdem ob man die Objekte mit senkrecht oder parallel zur Einfallsebene polarisiertem Lichte beleuchtet, m a W, je nach der Stellung des Nicols, wenn man die Oberflächenfarben selbst durch ein Polarskop betrachtet (Haidingersche Lupe)¹⁾ So verhalten sich beim Gold je nach der Polarisationsart des einfallenden Lichtes die reflektierten Mengen nach B Walter²⁾ zueinander wie

| | Rot | Grün | Violett |
|---|-----|------|---------|
| | 966 | 883 | 633 |
| ⊥ | 861 | 638 | 185 |

Das Gold muß also in senkrecht polarisiertem Licht viel roter aussuchen, resp viel weniger Grün und Violett aussenden als in parallel polarisiertem. Beim Eisen sind die entsprechenden Werte

| | Rot | Indigo |
|---|-----|--------|
| | 892 | 888 |
| ⊥ | 264 | 333 |

In parallel pol Licht ist Eisen also rotlich, in senkrecht pol dagegen blaulich, es entspricht in diesem Falle die Farbe im p p Lichte der Farbe im unpolarisierten bei senkrechter Betrachtung, die Farbe im s p Lichte derjenigen im unpol Lichte bei schräger Betrachtung usw. Analoge zahlreiche Beispiele bei anorganischen und organischen Farbstoffen sind von W Haidinger (l c), B Walter (l c) usw beschrieben worden. Hinzu kommt, daß bei elliptischer Polarisation natürlich auch die Farben im polarisierten Licht variieren mit dem Einfallswinkel. So sieht Fuchsin (fest, in Luft) nach B Walter in p p Licht bei kleinen Ein-

¹⁾ Schon die Betrachtung mit einem gewöhnlichen Nicol genügt vielfach, s a B Walter, l c S 37

²⁾ B Walter, l c S 36

fallswinkeln gelbgrün aus und wird mit zunehmenden Winkelwerten immer gelblicher und heller. Im s p Licht ist die Farbe bei senkrechter Betrachtung ebenfalls gelbgrün, wird jedoch bei 50° bläulich, bei 60° blaugrün, bei 70° fast rein blau, zwischen 70° und 80° hell violett und von ca. 85° weiß¹⁾.

Nun existiert bei Kristallen und überhaupt doppeltbrechenden Systemen die unter Di- resp. Pleochroismus bekannte mehrfache Körperfärbung, die je nach der Richtung zur optischen Achse des Kristalles variiert. Auch diese Färbungen sind bekanntlich polarisiert (wie jeder doppelt gebrochene Strahl), und ändern ihre Helligkeit im Polarskop, nicht jedoch ihre Farbe, da ihre Polarisierung im Gegensatz zu der von Kristallen mit Oberflächenfarbe eine lineare ist²⁾. Handelt es sich nun um Kristalle mit Oberflächenfarben (wie bei vielen organischen Farbstoffen), so kann in gewissem Sinne eine Kombination beider Erscheinungen eintreten, insofern als hier die Größe der Elliptizität der Polarisierung und damit die Verschiedenartigkeit der Färbungen in verschieden polarisiertem Licht variieren kann je nach der Stellung der Polarisierungsebene zur optischen Achse des Kristalles. Es werden also bei der Analyse eines einzelnen Kristalls nicht alle Flächen eines Kristalles dieselben Farbvariationen zu zeigen brauchen (Naheres siehe die von A. Pflüger in Kayser's Handb. d. Spektr. 3, 509 ff. zit. Literatur). —

Zusammenfassend lassen sich die Hauptkennzeichen und experimentellen Unterschiede von Körper- und Oberflächenfarben vielleicht folgendermaßen darstellen:

¹⁾ Da in der Malerei Deckfarben den Oberflächenfarben, Leinwandfarben den Körperfarben entsprechen, so wäre vielleicht für „ikonographische“ Zwecke eine polarimetrische Betrachtung und Untersuchung von Gemälden nicht ohne Interesse.

²⁾ Bei der experimentellen Unterscheidung ist darauf zu achten, daß nicht linear polarisiertes Licht, das auf die Kristallfläche fällt und von ihr reflektiert wird, in den Analysator gelangt, da nach J. Airy auch in diesem Fall elliptische Polarisierung eintritt. Man verwendet also vorteilhafter nicht primär pol. Licht zur Untersuchung dieser Farben, sondern analysiert das von den mit unpol. Licht bestrahlten Objekten ausgesandte Licht.

Körperfarben

Besonders deutlich bei Durchsicht oder auf weißem Hintergrund,

Glanz farblos oder fehlend (bei einheitlichen Systemen)

Unabhängig vom Blick- oder Beleuchtungswinkel (ausgenommen Körper mit abnorm starkem Poikilochroismus oder mit Pleochroismus Kristalle usw., in letzterem Fall abhängig von der Richtung zu den optischen Achsen),

Unabhängig vom Brechungsvermögen des angrenzenden Medium,

Bei Durchsicht nicht, bei Reflexion linear polarisiert, Farben beim Drehen des Nicols verschieden hell, aber nicht qualitativ verschieden

Über Methoden zur Erkennung von Oberflächen- und Körperfarben disperser Systeme siehe auch weiter unten Abschnitt 7

Oberflächenfarben

Besonders deutlich bei Aufsicht oder auf dunklem Hintergrund,

Glanz vorhanden und farbig, besonders auch an Bruchflächen spez. konkaven Flächen, Farbe event. erst bei mehrmaliger Reflexion deutlich (Metalle),

Abhängig vom Blick- oder Beleuchtungswinkel, im allg. (Metalle, org. Farbstoffe) spektrale Verschiebung der O-F mit zunehmendem Einfallswinkel (bis zu 90°) von Rot nach Violett (Waltersche Regel),

Abhängig vom Brechungsvermögen des angrenzenden Medium, im allg. (spez. organ. Farbstoffe) spektrale Verschiebung mit zunehmendem Brechungsvermögen des angrenzenden Medium von Rot nach Violett (Waltersche Regel),

Stets polarisiert und zwar elliptisch, ausgenommen senkrechter und streifender Einfall, Farben beim Drehen des Nicols nicht nur verschieden hell, sondern auch qualitativ verschieden, desgl. bei Variation des Einfallswinkels des Lichtes

3. Beziehungen zwischen Oberflächenfarben und anderen optischen Eigenschaften, Gesetze von W. Haidinger, G. Stokes und A. Kundt.

Die nähere Untersuchung von Körpern mit Oberflächenfarben hat nun eine Reihe weiterer Ergebnisse gezeigt, die insbesondere

eine Verknüpfung dieser Erscheinungen mit anderen optischen Eigenschaften der betreffenden Systeme gestattet

In mehrfacher Hinsicht besonders wichtig erscheint zu-

nachst der Zusammenhang zwischen Oberflächen- und Körperfarben. Es ist bekannt, daß auch Stoffe mit den ausgesprochensten Oberflächenfarben wie etwa Metalle ebenfalls event. sogar gleichzeitig Körperfarben zeigen können. Blattgold z. B. hat gelbliche oder rötlichgelbe Oberflächenfarbe und grüne Körper- oder Durchsichtsfarbe, auf einer matten Glasplatte zerrieben zeigt Fuchsin grüne Oberflächen- und rote Körperfarbe¹⁾. Die Beispiele zeigen, daß das gleichzeitige Vorhandensein von Oberflächen- und Körperfarbe (von hinreichender Intensität) geknüpft ist an kleine Schichtdicken resp. an eine disperse Beschaffenheit der Systeme, auf die Wichtigkeit dieser Erkenntnis wird w. u. noch zurückgekommen werden. Hier sei nur auf die bemerkenswerte, von W. Haidinger 1847²⁾ bereits gefundene Beziehung zwischen den Qualitäten der gleichzeitig an einem Körper vorhandenen Körper- und Oberflächenfarben aufmerksam gemacht, eine Beziehung, die besagt, daß gleichzeitig an einem Körper vorhandene Oberflächen- und Körperfarben einander komplementär sind, d. h. sich zu Weiß ergänzen (Haidingersches Gesetz).

Beispiele für dies Gesetz lassen sich außerordentlich zahlreich beibringen. Von Metallen ist außer Gold (rotorange³⁾)

¹⁾ Tatsächlich existiert kein einziger Stoff, der nicht bei geeigneter kleiner Schichtdicke durchsichtig und farblos wird resp. auch im sichtbaren Spektrum Körperfarbe zeigt. So wird Kohle durch kolloide Zerteilung z. B. bei elektrischer Zerstaubung braunlich, gelblich oder grünlich durchsichtig, und ebenfalls nimmt bekanntlich z. B. chinesische Tusche bei weitgehender Verdünnung eine ähnliche Färbung an. Gold wird nach G. Quinke (Poggend. Ann. 129, 183 (1866)) bei 0,16 μ , Platin bei 0,4 μ , Silber bei 0,09, nach andern Messungen bei 0,112 μ durchlässig für senkrecht auffallende Strahlen. Natürlich müssen diese Zahlen variieren mit der (nicht angegebenen) Intensität des Lichtes. Von einigem Interesse wäre auch die Untersuchung der Durchlässigkeit des Magnetits (FeFe_2O_4), das nach den Angaben der Mineralogen ganz besonders lichtundurchlässig sein soll (siehe z. B. Naumann-Zirkel, Lehrb. 14. Aufl. 1901, S. 518).

²⁾ Siehe die zusammenfassende Arbeit von W. Haidinger, Ber. Ak. Wiss. Wien, Math. nat. Kl. 8, 97 (1852), daselbst ausführliche Angaben früherer Arbeiten desselben Autors.

³⁾ Natürlich sind hierbei die „wahren“ d. h. eventuell nach mehrfacher Reflexion erhaltenen und von weißem Licht möglichst gereinigten Oberflächenfarben des kompakten Metalls zum Vergleich heranzuziehen, desgleichen aber auch die größten Schichtdicken, bei

– blaugrün) zu nennen, Silber (Oberflächenfarbe gelb bis orange, B Prévost, Körperfarbe „im allgemeinen blaues Licht“¹⁾), Kupfer (Oberflächenfarbe hellpurpurin, B Prévost, Körperfarbe „grünes bis blaugrünes Licht“²⁾ usw. Von anorganischen Stoffen sind die bekanntesten Beispiele Berlinerblau (Oberflächenfarbe kupferrot, Körperfarbe blau) und Kaliumpermanganat (Oberflächenfarbe gelbgrün, Körperfarbe rotviolett). Von Mineralien, bei denen der sog. „Strich“ auf weißem Grunde in manchen Fällen³⁾ die Körperfarbe ergibt, sei genannt z. B. der Molybdänglanz (MoS_2), der in massiven Stücken „rötlich bleigraue“ Oberflächenfarbe, dagegen auf Porzellan einen „grünlichen“ Strich hat und ebenfalls, in ganz dünnen Lamellen lauchgrün durchscheinend ist⁴⁾. Am zahlreichsten finden sich derartige Beispiele bei organischen Farbstoffen. Außer Fuchsin (O grün, K rot) seien genannt Indigo (O kupferrot, K indigoblau), ferner kristallisiertes Helianthin (Oberflächenfarbe „azoid“ violett, Körperfarbe bei dünnen Kristallsplittern, bei Pulvern und in Lösung „chinoid“ orange)⁴⁾ usw.

Von W. Haidinger ist besonderer Wert darauf gelegt worden, die Gültigkeit dieses Gesetzes für alle Spektralfarben nachzuweisen, in der Tat beschreibt er ausführlich ca. 30 anorganische und organische Stoffe, deren Oberflächen- und

denen der betreffende Stoff gerade durchsichtig und farbig wird. Wie später gezeigt wird, sind auch Stoffe mit Oberflächenfarben polichroitisch, d. h. ändern ihre Farbe je nach der Schichtdicke, und zwar sowohl Körper- als auch Oberflächenfarbe. Der Oberflächenfarbe des kompakten Metalls entspricht aber offenbar am nächsten die Körperfarbe der dicksten eben noch durchlassigen Schicht.

¹⁾ Siehe die Zusammenstellung von Durchsichtsfarben der Metalle bei H. Kayser, Handb. d. Spektroskopie, I c 3, 318 ff.

²⁾ Nur dann, wenn hierbei eine genügend feine Zerteilung gewährleistet und bei Durchsicht beobachtet wird. Ersterer Umstand hängt ab u. a. von der Härte des Minerals, derjenigen der Reibfläche, von der Durchsichtigkeit ersteres usw.

³⁾ Siehe Naumann-Zirkel, El. d. Mineralogie, 14. Aufl. Leipzig 1901, S. 442, weitere Beispiele bei W. Haidinger, I c S. 126.

⁴⁾ Die Ausdrücke „azoid“ und „chinoid“ bezeichnen die angeblichen konstitutionschemischen Unterschiede, welche nach der Ansicht einiger Autoren (z. B. nach der von A. Hantzsch) diesen zweierlei Farben des Helianthins zugrunde liegen (siehe Ber. d. d. chem. Ges. 46, 1537, 1913, Z. f. Elektrochem. 20, 480, 1914).

Korperfarben sich praktisch auf das ganze Spektrum verteilen Streng quantitative Prüfungen desselben sind, wenigstens auf direktem Wege, anscheinend noch nicht vorgenommen worden Zu beachten ist hierbei einmal der Einfluß des Poikilochroismus, d h der Farbvariationen mit der Schichtdicke, auf den bereits G Stokes hinwies¹⁾, und dessen Nichtberücksichtigung gelegentlich ein Versagen des Haidingerschen Gesetzes zur Folge haben kann, ferner der besprochene Einfluß von Einfallswinkel, Brechungsvermögen des angrenzenden Mediums usw auf die Oberflächenfarbe²⁾ Nach G Stokes soll man die Durchsichtsfarbe der dünnsten herstellbaren Schicht vergleichen mit der Oberflächenfarbe z B des kompakten Metalls, wobei freilich außer acht gelassen wird, daß auch die Oberflächenfarbe der Metalle usw variieren kann mit der Schichtdicke, eine Tatsache, die damals noch nicht genügend bekannt war Man verfährt im allgemeinen wohl am zweckmäßigsten, wenn man nach dem Vorgang von W Haidinger durch Aufpolieren von Pulver auf mattgeschliffene Glas- oder Quarzwürfel (event mit Hilfe eines Achatpistills) Präparate herstellt, die gleichzeitig Oberflächen- und Korperfarben bequem erkennen lassen, und dann die zugehörigen Farben näher zu definieren sucht (siehe Abschn 6 dieses Paragraphen)

Eine weitere zuerst von G Stokes (l c) aufgefundene wichtige Beziehung besteht zwischen Oberflächenfarben und Korperfarben in bezug auf ihre Intensität G Stokes machte zuerst darauf aufmerksam, daß die am stärksten reflektierten Farben gleichzeitig auch am stärksten absorbiert werden Es ist dies ein Zusammenhang, der auf den ersten Blick ziemlich merkwürdig erscheint, es liegt nahe zu schließen, daß nicht die von der Oberfläche reflektierten Strahlen, sondern gerade die ihnen komplementären besonders stark absorbiert wurden Untersucht man jedoch, wie A Kundt³⁾ ausführte, „das durch einen Körper mit Oberflächenfarbe hindurchgehende Licht prismatisch, so findet man, daß die Verdunklung gewisser Stellen schnell zunimmt mit der Dicke der

¹⁾ G Stokes, Phil Mag 6, 393 (1853), Poggend Ann 21, 219 (1830)

²⁾ Siehe über den Einfluß dieser Faktoren B Walter, l c. S 42ff

³⁾ A Kundt, Poggend Ann 148, 263 (1871)

durchstrahlten Schicht Man findet, daß die Körper für die Strahlen, die sie stark reflektieren, die also schon dadurch in geringerer Intensität in den Körper gelangen, einen ziemlich beträchtlichen Absorptionskoeffizienten haben und zwar nur für diese Strahlen“ Das bekannteste näher untersuchte Beispiel für diesen Zusammenhang ist das Kaliumpermanganat Hier konnte G Stokes¹⁾ zeigen, daß den fünf von ihm beobachteten Absorptionsstreifen der Körperfarbe nicht nur der Kristalle, sondern auch der verdünnten Lösung in der Tat 4—5 helle Streifen im Reflexionsspektrum, d h in der Oberflächenfarbe, entsprechen Zeigen, wie im vorigen Falle, die Lösungen eines Stoffes dieselbe Körperfarbe wie die festen Kristalle, so erscheint übrigens der geschilderte Zusammenhang plausibel, da offenbar bei einer rotvioletten Lösung grüne, d h die der Oberflächenfarbe gleichen Strahlen absorbiert werden müssen —

Von A Kundt²⁾ sind schließlich noch zwei weitere wichtige Beziehungen zwischen Oberflächenfarben und andern optischen Eigenschaften der betreffenden Körper aufgefunden worden Zunächst zeigte er, daß alle Stoffe mit Oberflächenfarben auch anomale Dispersion haben, d h daß bei ihnen der Brechungskoeffizient nicht stetig kleiner wurde mit zunehmender Wellenlänge Vielmehr nimmt bei diesen Stoffen (Fuchsin, Cyanin, Kaliumpermanganat usw) „die Brechung, wenn man sich von der langwelligen Seite des Spektrums dem Absorptionsstreifen nähert, außerordentlich schnell zu, nähert man sich von der Seite der kürzeren Wellenlängen, so nimmt die Brechung außerordentlich stark ab, und zwar so, daß Strahlen von größerer Wellenlänge starker abgelenkt sind als Strahlen kleinerer“ Nähere Angaben finden sich in Kap 7 dieses Buches Zu erwähnen ist noch, daß dieser Schluß nicht ohne weiteres umgekehrt werden darf, insofern als nicht alle Körper mit anomaler Dispersion starke Oberflächenfarben zu zeigen brauchen, wie dies z B blaues Kobaltglas nach A Kundt demonstriert

¹⁾ G Stokes, l c Siehe auch E Wiedemann, Poggend Ann 151, 1 (1874)

²⁾ A Kundt, Poggend Ann 142, 163 (1871), 143, 149, 259 (1871), 144, 128 (1871), 145, 67 (1872) usw

Weiterhin konnte A. Kundt feststellen, daß bei den meisten festen Stoffen (Kristallen) mit Oberflächenfarbe und anomaler Dispersion auch Dichroismus (Verschiedenheit der Farben je nach der optischen Achse resp. dem Einfallswinkel) vorhanden ist. Allerdings handelt es sich auch hier nicht um einen umkehrbaren Schluß, da z. B. das deutlich anomal dispergierende Kobaltglas keinen deutlichen Dichroismus zeigt, und da man weiterhin von einem Dichroismus von Lösungen, d. h. isotropen Systemen nicht sprechen kann. Bei letzteren, die wie erwähnt, durchaus Oberflächenfarben zeigen können, tritt an Stelle des Di- resp. Pleochronismus die oben erörterte Abhängigkeit der Oberflächenfarbe vom Einfallswinkel, fernerhin aber in manchen Fällen ein Poikilochroismus der Körperfarbe, der bei stark anisodimensionaler Gestalt der Teilchen unter Umständen auch an einem einzigen Teilchen zu Farbverschiedenheiten bei Variation der Blickrichtung auftreten kann¹⁾.

4. Zur Theorie der Oberflächenfarben. Analytisches

Versucht man die in den vorangehenden beiden Abschnitten geschilderten Eigentümlichkeiten der Oberflächenfarben theoretisch zu verknüpfen, so ist ein solches Unternehmen im Wesentlichen gleichbedeutend mit dem Versuch, die Entstehung der Oberflächenfarben zu schildern. Es muß nun hervorgehoben werden, daß eine eindeutige Theorie der Entstehung der Oberflächenfarben und damit die deduktive Ableitung ihrer Gesetzmäßigkeiten zur Zeit ein nur in den allerersten Anfängen angegriffenes Problem ist. Ein jeder Versuch, nämlich die Eigenarten der Oberflächenfarben synthetisch untereinander sowie mit andern optischen Eigenschaften zu verknüpfen, um umgekehrt dann in deduktiver Weise die Gesetzmäßigkeiten ihrer Entstehung zu folgern, muß notwendigerweise zurückgreifen auf die theoretischen Vorstellungen, die wir uns überhaupt — auch in normalen Fällen — über das Zustandekommen von Absorption, Reflexion und Dispersion in einem Körper machen. Die Gründe für das gleichzeitige Auftreten abnorm starker selektiver Reflexion,

¹⁾ Ein stark poikilochroitisches nadelförmiges Teilchen kann z. B. in seiner Längsachse anders gefärbt erscheinen als in seinen kürzeren Dimensionen, ohne daß es darum kristallinisch sein mußte.

Extinktion und anomaler Dispersion müssen sich ergeben aus unsern Kenntnissen oder Vermutungen über die allgemeinsten Veränderungen, die ein Lichtstrahl überhaupt erfährt, wenn er aus einem Medium in ein anderes übergeht. Es kann nicht gesagt werden, daß irgendeine „Lichttheorie“, auch nicht die noch in vollem Fluß befindlichen elektromagnetischen Theorien in ihren neueren Formen, z. B. die Elektronen- und Lichtquantentheorien des Lichtes, bereits heute eine restlos überzeugende und eindeutige Vorstellung geben von dem, was passiert, wenn z. B. eine einfache selektive Absorption stattfindet. Ähnliches gilt für die Dispersion. „Die Zahl der Theorien ist Legion. Wir können aber die Bemerkung nicht unterdrücken, daß die auf eine klare und verständliche Darstellung verwendete Sorgfalt bei vielen Autoren leider nur im umgekehrten Verhältnis zu der Zahl und Länge der Abhandlungen steht. Ihr Studium ist aus diesem Grunde recht mühsam und unerfreulich“ — sagt A. Pflüger, einer der ersten Kenner auf dem Gebiete der Metalloptik¹⁾. Über den einfachen Fall der konsumptiven Absorption des Lichtes, bei dem „also die kinetische Energie des Lichtäthers in kinetische Energie der ponderablen Materie umgewandelt wird“, schreibt H. Kayser: „Wie dieser Vorgang stattfindet, ist aber unbekannt. Es ist sehr merkwürdig, daß man kaum einen Versuch findet, ihn klar zu machen, die übliche Erklärungsweise vielmehr vor den Schwierigkeiten vollständig die Augen verschließt — Man wird daraus ersehen, daß wir von einem Verständnis dieser alltaglich zu beobachtenden Erscheinung noch weit entfernt sind, obgleich Angstrom und alle seine zahlreichen Nachfolger sie als ganz selbstverständlich hingestellt haben“²⁾. Gilt diese Feststellung bereits für derartige verhältnismäßig einfache und viel untersuchte Erscheinungen, so können wir erst recht nicht erwarten, eine befriedigende Theorie der Oberflächenfarben vorzufinden.

Im folgenden sei zunächst auf vorwiegend phänomenologischem Wege versucht, dieser auch für die Farben disperser Systeme so überaus wichtigen Frage nach der Entste-

¹⁾ Siehe die ausgezeichnete Übersicht dieses Forschers in H. Kayser's Handb. d. Spektrosk. 4, 268ff. (1908).

²⁾ H. Kayser, Handb. I c 3, 4, 8 usw. — Sperrdruck von mir. Wo O.

hung der Oberflächenfarben naherzutreten¹⁾ Freilich wird sich dabei ergeben, daß es leichter ist, die Entstehung der Oberflächenfarben abzugrenzen gegenüber den Bildungsweisen anderer Farben, in a W zu sagen, wie sie nicht entstehen, als umgekehrt eine auf Grund allgemeiner lichttheoretischer Vorstellungen aufgebaute deduktive Erklärung derselben zu geben

Zunächst sei vorausgeschickt, daß man das einen farbigen Körper treffende Licht einteilen kann in folgende Teile

R , das reflektierte Licht, dieses zerfällt seinerseits in R_a , das von der „äußeren“, „mathematischen“ Oberfläche, genauer von der Diskontinuitätsfläche der Brechungswerte reflektierte Licht, andererseits in R_i , das von irgendwelchen „inneren“ Oberflächen reflektierte Licht,

E , das eindringende Licht,

A , das absorbierte Licht, auch bei diesem können zwei Anteile unterschieden werden, das von dem gesamten Körper absorbierte

¹⁾ Bekanntlich wurden zuerst von A. Cauchy (Compt rend 25, 86, 1848) Formeln für die Farben von Metallen resp überhaupt „metallisch reflektierender“ Körper entwickelt, welche ausgehend von den Polarisationserscheinungen an Metallen auch die „selektive Reflexion“ zu berechnen erlauben. Diese Formeln sind u. a. von J. Jamin, G. Quincke, W. Wernicke, P. Drude, B. Walter u. a. geprüft und meist mit der Erfahrung übereinstimmend gefunden worden. Näheres hierüber muß in der lit. Literatur resp. in den Lehrbüchern eingesehen werden. Es liegt nun vielleicht nahe, von vornherein und zu Beginn jeder Erklärung der Entstehung der Oberflächenfarben diese Gleichungen abzuleiten und zu diskutieren. Zunächst würde dies Verfahren einen erheblichen Aufwand mathematischer Methodik erfordern, da „Metalloptik“ anerkanntermaßen (auch von physikalischer Seite) zu den schwierigsten Kapiteln der theoretischen Physik überhaupt gehört. Hinzu kommt noch der eigentümliche Umstand, daß z. B. A. Cauchy nie selbst weder eine begrifflich noch auch mathematisch genügende Ableitung seiner Formeln gegeben hat, sondern daß erst von späteren Forschern wie A. Beer, F. Eisenlohr usw. nachträglich versucht wurde, die von A. Cauchy gegebenen Formeln theoretisch zu begründen. Auch diese Begründungen sind entweder vorwiegend mathematische Verknüpfungen oder aber außerordentlich hypothetische Betrachtungen über die Beziehungen zwischen „Lichtäther“ und Molekülen usw. Sodann aber ist der Verfasser der Ansicht, daß die bisherige Theorie der Oberflächenfarben in phänomenologischer Hinsicht, trotz aller ihrer glänzenden rechnerischen Leistungen, noch vielfach unzureichend ist. E. Brücke sagt, die Metalloptik „eigne sich nicht für eine populäre Darstellung“. Dieser Ausspruch ist richtig, aber unzureichend, sie eignet sich bisher

Licht A und das von der Oberflächenschicht, in der die Reflexion R_a stattfindet, absorbierte Licht A_a ,

D, das hindurchgelassene Licht, dies zerfällt in D_k , das vom gesamten Körper hindurchgelassene Licht, und in D_1 , das von der Oberflächenschicht hindurchgelassene Licht D_1 .

Die Körperfarbe z. B. eines Stückes roten Bleiglasses entsteht zunächst bekanntlich dadurch, daß von dem eindringenden Lichte E der grüne Anteil absorbiert wird, so daß das vom gesamten Körper hindurchgelassene Licht (D_k) nur noch aus den roten Strahlen besteht. Dies ist der Vorgang, der bei der Entstehung einer Körperfarbe quantitativ die große Rolle spielt und damit auch qualitativ dominiert. Hinzu kommen aber noch folgende sekundäre Vorgänge. Zunächst wird ein Teil des auftreffenden Lichtes an der „mathematischen“ oder Brechungsfläche reflektiert, und zwar zum Teil unzerlegt, im vorliegenden Beispiel also als weißes Licht. Dieser Anteil variiert u. a. mit der Politur der Oberfläche, dem Ein-

auch noch nicht für eine streng wissenschaftliche phänomenologische Darstellung. Es wäre z. B. ein völlig aussichtsloses Unterfangen, auch nur den Hauptetappen der Cauchyschen oder einer der neueren elektromagnetischen Theorien „eine genaue physikalische Definition“ (B. Walter, I c S. 26) zu geben, ganz abgesehen davon, daß auch die bisherigen Theorien (einschließlich der Fresnelschen für nichtmetallische Reflexionsfarben) „noch nicht als erschöpfende Darstellungen aller bekannten Reflexionserscheinungen angesehen werden können“ (B. Walter, I c). Hiermit soll beileibe nicht etwa einer Geringschätzung dieser scharfsinnigen Untersuchungen Ausdruck gegeben werden. Indessen nicht nur entsprechend dem vorwiegend phänomenologischen Charakter des vorliegenden Buches, sondern auch in der Vorstellung, vielleicht einiges Neue bieten zu können, wurde hier die phänomenologische Darstellung der mathematischen vorgezogen, obschon natürlich im Laufe der Schilderung auch die wichtigsten Formeln von Fresnel und Cauchy herangezogen werden müssen — Analoge Schwierigkeiten, wie sie bei der Darstellung der mehr formalen klassischen Metalloptik auftreten, haufen sich in extremer Form beim Versuch einer phänomenologischen Diskussion der neueren elektromagnetischen und Elektronentheorien der Metalloptik eines P. Drude, G. Mie usw. Im übrigen ist das spezielle Gebiet der Metall- resp. Oberflächenfarben auch hier nur verhältnismäßig spärlich bearbeitet worden zugunsten des Gebietes der metallischen Dispersion, in der Tat ist die viel zitierte bewundernswerte Schrift von B. Walter (1895) die einzige etwas allgemeinere und zusammenfassende Arbeit, in welcher der Schwerpunkt auf den hier interessierenden Gegenstand gelegt wird.

fallswinkel, dem Brechungsunterschied usw. Neben diesem unzerlegt reflektierten Anteil R_a wird aber auch ein Teil des eindringenden Lichtes reflektiert (R_1), sei es an der Rückseite des farbigen Körpers (z. B. bei einer auf weißem Papier liegenden farbigen Glasplatte), sei es an inneren Oberflächen (wie in einem getübten System), oder sei es endlich innerhalb der Oberflächenschicht, welche zuerst von dem auftreffenden Lichte durchlaufen wird. [Daß bei jedem farbigen Körper ein Teil der reflektierten Strahlen nicht von der mathematischen Oberfläche, sondern aus der unmittelbar darunter liegenden Schicht stammt, kann als Tatsache angesehen werden. „Hier sei nur noch erwähnt, daß mit jeder Reflexion auch ein Eindringen der Energie in das reflektierende Medium verbunden ist, die ihrerseits von den Trennungsschichten („Oberflächenschicht“) nach außen zurückkehrend, sich mit der oberflächlich reflektierten Energie mischt“¹⁾. Es wird weiter unten hierauf zurückgekommen werden.] In vorliegenden Beispiele sind nun diese aus dem Innern des Körpers reflektierten Anteile ebenfalls rot, man denke an eine auf weißem Papier liegende Bleiglasplatte oder an ein Aquarellgemälde, bei denen ja nur reflektiertes Licht zur Beobachtung gelangt. Es ist also auch das aus der Oberflächenschicht reflektierte Licht (R_1) von derselben Farbe wie das durchgehende Licht D , mithin auch das gesamte reflektierte Licht (R) rot gefärbt, wesschon sehr viel schwächer durch die Einmischung des unzerlegt reflektierten Lichtes.

Als Beispiel für die Entstehung von Oberflächenfarben wählen wir metallisches Gold. Sehen wir von dem Falle streifender Beleuchtung oder Betrachtung ab, in dem eine Goldplatte bekanntlich weiß erscheint²⁾, so zeigt das Metall eine rotgelbe Farbe.

Nun können wir uns an das in § 18 usw. über die Eigenart metallischer Absorption Gesagte erinnern, aus dem hervorging, daß in ganz dünnen Schichten ein Metall sich allgemein sehr ähnlich verhält wie ein nichtmetallisches Objekt

¹⁾ L. Pfaundler in Muller-Pouillet, Lehrb. d. Physik, II, 1, 578.

²⁾ Siehe J. Jamain, Ann. Chim. et Phys. (III) 22, 311, 1847, Poggend Ann. 74, 528 (1848), ferner z. B. E. Brücke, Physiologie d. Farben, 2. Aufl. Leipzig, 1887, S. 117.

mit Körperfarbe. Dunne Metallschichten sind durchsichtig, zeigen Durchsichtsfarbe, gehorchen dem Beerschen Gesetz usw. Wir konnten daher die Oberflächenfarben eines Metalles zuruckzufuhren versuchen auf die Körperfarben außeist dünner Schichten, wobei indessen diese Schichten und ihre Farben nicht etwa mit den Newtonschen Schichten und Interferenzfarben zu verwechseln sind, wie dies häufig geschehen ist [Für das Auftreten letzterer Farben bei Reflexion ist eine scharfe Begrenzung der hinteren Oberfläche der Schicht notwendig, damit Interferenz entsteht, bei einem Körper mit Oberflächenfarben ist indessen augenscheinlich eine solche hintere Grenzschicht nicht vorhanden, sondern es findet ein kontinuierlicher Übergang der Eigenschaften der Oberflächenschichten zu denen des massiven Metalls statt¹⁾, wie oben § 18 gezeigt wurde.]

In der Tat kann man, wie schon erwähnt, metallische Farben auf die Weise herstellen, daß man ein sog. „weißes Metall“, z. B. einen Silberspiegel oder etwas Stamolpapier überzieht mit einer dünnen Schicht eines farbigen Lackes (Bionzefarben usw.). In diesen Fällen kommt die Oberflächenfarbe tatsächlich durch normale konsumptive Absorption in einer Oberflächenschicht zustande, und man konnte zu der Annahme neigen, daß auch die Farbe des Goldes usw. auf analoge Weise (durch konsumptive Absorption in der Oberflächenschicht) entstande.

Indessen zeigt ein näherer Vergleich etwa eines mit farbigem Lack überzogenen Spiegels und einer Goldscheibe doch u. a. folgenden fundamentalen Unterschied. Lost man die farbegebende Lackhaut ab und prüft ihre Durchsichtsfarbe, so erweist sich dieselbe als von derselben qualitativen Zusammensetzung wie die des reflektierten Lichtes. Bei einem roten Lack z. B. ist auch die Durchsichtsfarbe der Oberflächenschicht rot. Ganz anders verhält sich aber ein Körper mit echter Oberflächenfarbe z. B. Gold oder Fuchsin. Isoliert man bei diesen die Oberflächenschicht, praktisch gesprochen, betrachtet man dünne Schichten dieser Stoffe, welche gerade durchsichtig sind, so findet man im Gegen-

¹⁾ Ausführlicheres über die Unterschiede von Oberflächen- und Interferenzfarben dünner Blattchen siehe B. Walter, l. c. S. 84ff.

teil, daß das reflektierte Licht (R) **komplementär** gefärbt ist zum durchgehenden. Die Durchsichtsfarbe des rotgelb reflektierenden Goldes ist gerade grün, wie bekanntlich Blattgold zeigt, umgekehrt ist die Durchsichtsfarbe des grünen festen Fuchsin gerade rot usw., wie dies dem oben besprochenen Haidingerschen Gesetze entspricht. Das Haidingersche Gesetz zeigt in der Tat, daß offenbar echte Oberflächenfarben, wie sie Metalle usw. aufweisen, nicht (oder doch nicht allein) durch die naheliegende Annahme einer selektiven konsumptiven Absorption in der Oberflächenschicht erklärt werden können.

Die gewöhnlich anzutreffende Erklärung für das Zustandekommen der Oberflächenfarben beruft sich nun auf das Vorhandensein selektiver Reflexion. Wie z. B. aus Tab. 6 auf S. 68 hervorgeht, wird rotes Licht von einer Goldplatte im Betrage von 92,3 %, violettes dagegen nur zu 33,1 % reflektiert. Oberflächenfarben waren in diesem Sinne also einfach selektive Reflexionsfarben. Nun ist oben (§ 20) aufmerksam gemacht worden auf die Reflexionsfarben, welche auch an farblosen Medien dadurch entstehen, daß die Intensität des reflektierten Lichtes von dem Brechungskoeffizienten bestimmt wird (Fresnelsches Gesetz), letztere Größe aber mit der Wellenlänge variiert. Diese Reflexionsfarben, wie sie z. B. der Bruckeschen Theorie der Opaleszenzfarben zugrunde liegen (§ 21), werden nun theoretisch charakterisiert dadurch, daß die farbenbildenden Prozesse sich an der „mathematischen“ Oberfläche des Systems, genauer an der Diskontinuitätsfläche des Brechungskoeffizienten abspielen. Obschon natürlich stets ein Teil des auffallenden Lichtes auch hier aus dem Innern des Körpers heraus reflektiert wird, spielt dieser Teil keine Rolle verglichen mit dem an der „äußern“ Oberfläche selektiv reflektierten Lichte (R_a). Es erhebt sich die Frage, ob die Oberflächenfarben der Metalle, Farbstoffe usw. in analoger Weise durch selektive Reflexionen der „äußern, mathematischen oder Brechungsfläche“ zu erklären sind.

Wie nun 1817 B. Prévost¹⁾ in einer interessanten, anscheinend nur wenig beachteten und heute fast unbekannten

¹⁾ B. Prévost, Ann. Chem. Phys. (II) 4, 192, 436 (1817).

Arbeit gezeigt und nachdrucklichst betont hat, handelt es sich bei der selektiven Reflexion, die zu metallischen Obertflächenfarben führt, nicht um normale „äußere“ oder „Fresnel'sche“ Reflexion an der Brechungsoberfläche. Dies zeigen u. a. folgende Erscheinungen:

Je besser poliert eine Metallfläche ist, je stärker also die normale oder Fresnel'sche Reflexion ist, um so schwächer ist die Farbe. In der Tat verliert ein hochpolierter Goldspiegel fast völlig seine gelbe Farbe, er wird „weiß“. Wäre die normale Reflexion für die Farbe verantwortlich, so müßte durch ihre Steigerung auch die Intensität der Farbe steigen statt umgekehrt¹⁾.

Entstanden Obertflächenfarben durch normale Reflexion, so müßte eine nicht auf Hochglanz polierte Metallplatte bei schräger z. B. streifender Betrachtung intensiver gefärbt sein als bei senkrechter. Denn eine diffus reflektierende Platte sendet (im Gegensatz zu einer polierten Platte) viel mehr Strahlen seitwärts als senkrecht aus, wie die Betrachtung der Ausstrahlung z. B. zweier isolierter Punkte auf der Platte und die Summierung dieser Effekte lehrt. Tatsächlich findet, wie bereits erwähnt, das Umgekehrte statt: eine Goldplatte erscheint bei streifender Betrachtung weiß. Ebenso erscheint das Spiegelbild eines „weißen“ Gegenstandes, z. B. eine Silberkugel, die auf einer Goldplatte liegt, weiß bei streifender Betrachtung, gelbrot dagegen bei ungefähr senkrechtem Anschauen (B. Prévost).

Wie oben S. 72 ff. ausführlich gezeigt wurde, ist das Reflexionsvermögen von Metallen experimentell stark abhängig von der Schichtdicke, eine Goldschicht von $c. 5 \mu$ reflektiert praktisch überhaupt nicht mehr, und erst bei $ca. 100 \mu$ wird das volle Reflexionsvermögen des kompakten Metalls erreicht. Dies ist ein direkter Beweis dafür, daß die Obertflächenfarbe nicht durch Reflexion an der Brechungsfläche zustande kommen kann, obschon gerade umgekehrt bei Metallen diese Diskontinuität besonders steil ist, da nach S. 71 der Brechungskoeffizient stark zunimmt mit abnehmender Schichtdicke (innerhalb der experimentell zugänglichen Schichtdicke²⁾).

¹⁾ Siehe W. Hardinger, Poggend. Ann. 91, 600 (1854), O. D. Chwolson, Lehrb. I c S. 526.

²⁾ Man kann aus Kontinuitätsgründen folgern, daß ähnlich wie

Es ergibt sich hieraus, daß die Oberflächenfarben nicht in der Art und Weise der Fiesnelschen Reflexionsfarben entstehen können. Wir müssen vielmehr von einer „innern“ Reflexion sprechen, d. h. von einer Reflexion, die erst nach (doppeltem) Durchlaufen einer Oberflächenschicht von physischen Dimensionen eintritt. Von B. Prevost ist für diese besondere Art von Reflexion, die also in dieser Hinsicht der eines mit farbigem Lack belegten Spiegels ähnelt, das Wort „Strahlung“ (rayonnement) gebraucht worden. Im vorliegenden Buch soll der Ausdruck „metallische Reflexion“ für diese Erscheinung reserviert werden. —

**§ Zur Theorie der
Oberflächenfarben.
Synthetisches**

Versucht man sich nun ein Bild zu machen, was die lichttheoretischen Vorgänge bei einer derartigen „inneren Reflexion“ sein können¹⁾, so helfen hier vielleicht am weitesten einige Bilder, welche an die von W. Sellmeier,

bei der Dichte auch bei der Brechung zwischen zwei Medien ein stetiger Übergang, wenn schon von enorm steilem Abfall, bestehen wird.

¹⁾ Ein Versuch, das bisher den verschiedenen Lichttheorien Gemeinsame in zusammenfassender Form hier vorzutragen, um das für den vorliegenden Zweck nötige aus dieser Darstellung zu entnehmen, wurde nicht nur weit aus dem Rahmen des vorliegenden Buches herausfallen, sondern wäre in Anbetracht der Mannigfaltigkeit und Schwierigkeit des Unternehmens eine Vermessenheit seitens des Verfassers. Auf der andern Seite glaubt letzterer, daß auch manche Leser wie er selbst ein dringendes Bedürfnis haben, sich wenigstens in allgemeinsten Form eine Vorstellung zu machen, in welcher Weise man sich z. B. das gleichzeitige Auftreten der durch die Gesetze von W. Haidinger, G. Stokes und A. Kundt regulierten Erscheinungen denken konnte. Es sind auch dies Fragen, in denen, wie H. Kayser so treffend bemerkt, die Wissenschaft bisher in der Regel vorbeigeht. Bei der mathematischen Behandlung derselben pflegt dieser vorangehende begriffliche Teil vielfach erst recht eine untergeordnete Rolle zu spielen, ja zuweilen wird er einer näheren Darlegung überhaupt nicht für würdig gehalten, wie etwa das klassische Beispiel eines A. Cauchy zeigt. Mit aller Bescheidenheit seien daher kurz die Vorstellungen angedeutet, die z. B. dem Verfasser beim Verständnis dieser schwierigen Zusammenhänge dienlich waren, ohne daß dieselben mit irgendeiner der aufgestellten Lichttheorien völlig identisch waren. Als besonders wichtig ergibt sich in den folgenden Aus-

M Planck¹⁾ u a entwickelten Vorstellungen über das Wesen der Absorption anknüpfen. Nach M Planck z B besteht die Absorption wesentlich darin, „daß die Moleküle beim Durchstrahlen des Mediums selbst zu Schwingungszentren werden und sekundäre Lichtstrahlen aussenden, d h also zerstreuen wirken. Der Fall hat somit große Ähnlichkeit mit der Zerstreuung des Lichts durch trübe Medien, und in der Tat wird die Extinktion im Gebiet der Durchsichtigkeit, wo das Mitschwingen der Moleküle schwach ist und wo man daher die Zerstreuung als eine Art Beugung oder Reflexion auffassen kann, durch dieselben Gesetze dargestellt, wie sie Lord Rayleigh für trübe Medien abgeleitet hat“ (A Pflüger, I c S 396). Hinzugefügt sei, daß sich die selektive Absorption als eine Art Resonanzphänomen ergibt, insofern als je nach der Schwingungsperiode des einfallenden Lichtes nur spezielle, durch Größe, elektrische Struktur usw darauf abgestimmte Moleküle in stärkeres Mitschwingen geraten. Die für die konsumptive Absorption charakteristische Umwandlung in Wärme kann man sich entstanden denken durch die Mitwirkung eines der Intensität der Schwingungen symmetrisch gehenden Reibungswiderstandes (W Sellmeier, H Helmholtz u a).

Sieht man diese Art der Zerstreuung des Lichtes an den maximalen optischen Diskontinuitäten des Körpers als den Fundamentalvorgang an, so würde sich die normale oder Fresnelsche Reflexion bei farblosen Körpern auffassen lassen als den Teil der Lichtstreuung, welcher bei allseitiger Streuungsrichtung aus dem Körper herausgelangt. Die Übereinstimmung mit der Rayleighschen Theorie der Beugungstrübung erstreckt sich dabei auch auf den Polarisationszustand der Phänomene. In beiden Fällen besteht lineare Polarisation von wechselnder Vollständigkeit. Wie erwähnt, gilt diese Übereinstimmung zunächst nur für farblose resp schwach absorbierende Körper, bei denen, entsprechend dem nur schwachen Mitschwingen der Moleküle (oder ihrer Elektronen) auch die

führungen die Reflexion eben wie die Absorption als ein Resultat von Schwingungen der optischen Diskontinuitäten des betr Körpers

¹⁾ Siehe Lit und Einzelheiten in der zusammenfassenden Darstellung von A Pflüger, in H Kayzers Handb I c 4, 393 usw., zur Kritik indessen auch H Kayser, I c 3, 11f (Einleitung).

Zerstreuung, die Fresnelsche Reflexion, verhältnismaßig schwach ist. Bei stark absorbierenden Systemen, bei denen ein sehr heftiges Mitschwingen erfolgt, ist nun auch der Betrag des nach außen zerstreuten Lichtes groß, und zwar liegt es nahe, anzunehmen, daß die Zerstreuung und damit auch der Anteil des nach außen reflektierten Lichtes um so größer ist, je stärker diese die Absorption bewirkenden Schwingungen sind. Diese Folgerung stellt nichts anderes dar als das Stokessche Gesetz, nach dem starke Reflexion und Absorption parallel gehen. Um die elliptische Polarisierung zu erklären, kann man sich z. B. vorstellen, daß bei den heftigen Schwingungen stark absorbierender Moleküle gegenseitige Störungen dieser Schwingungen und damit die Bedingungen für Elliptizität der Polarisierung eintreten.

Die bisherigen Erwägungen bezogen sich auf die allgemeine Absorption und Reflexion ohne Rücksicht auf spezielle oder selektive Verschiedenheiten in bezug auf die verschiedenen Wellenlängen des Lichtes. Bei ausgesprochen selektiver Absorption nun, d. h. bei heftigem Mitschwingen vorwiegend nur einer Art von optischen Diskontinuitäten, folgt, daß auch nur diese eine Art von zerstreutem Licht bis über die physische Grenze des Körpers hinaus sich erstrecken, d. h. hier als reflektiertes Licht erscheinen wird. Indessen hängt der Betrag dieses nach außen emittierten Lichtes nicht nur von der Scharfe der selektiven Absorption, sondern auch von dem absoluten Betrag derselben ab. Bei einem System mit Körperfarben, z. B. bei einem Stück roten Bleiglas, ist die absolute Summe der die grünen Strahlen aufhaltenden Schwingungen zu klein, als daß ein merklicher Betrag dieser Strahlen aus der Oberfläche herausreflektiert wurde, die „grünen Schwingungen“ verlaufen vorwiegend innerhalb des Systems, und nur die roten, nicht zur Resonanz gelangenden, gehen hindurch. Absorbiertes und durchgelassenes Licht sind hier *in a W.* komplementär¹⁾. Je größer aber das absolute Absorptionsvermögen wird, um so mehr wird auch von dem am stärksten zerstreuten Licht an die Oberfläche gelangen können, und bei metallischer Absorption (z. B. beim Fuchsin) tritt der optimale Fall ein, daß

¹⁾ Auf dunklem Papier wurde wohl auch ein intensiv gefarbtcs Bleiglas eine schwache grüne Oberflächenfarbe erkennen lassen.

praktisch alle Molekeln grünes Licht bis über die Oberfläche hinaus zerstreuen, so daß in a W das reflektierte Licht komplementär ist dem durchgelassenen. Dies ist aber bekanntlich das Haidingersche Gesetz¹⁾

Die Tatsachen der anomalen Dispersion schließen sich nach W Sellmeier, H Helmholtz u a denen der Absorption aufs engste an, insofern als auch sie als selektive Schwingungen optischer Diskontinuitäten aufgefaßt werden können. Freilich unterscheiden sie sich insofern von den „Absorptionsschwingungen“ als bei ihnen der „Reibungswiderstand“ verschwindend klein ist und dementsprechend bei der Brechung auch keine erhebliche Warmemenge entsteht. Man kann sie als „intramolekulare“ Schwingungen oder als Schwingungen von Molekeln „in Ruhelage“ (M Planck) auffassen. Mit den „Absorptionsschwingungen“ müssen sie indessen derart verknüpft sein, daß eine starke Drehungsschwingung, wie sie im Gebiet der anomalen Dispersion auftritt, auch eine intensive Absorptionszerstreuung mit sich bringt (Kundtsches Gesetz). Man kann sich das etwa so vorstellen, daß die Absorptionsschwingungen ihrerseits um so starker verlaufen, je größer die intramolekularen Bewegungen selbst sind, die erst den Anstoß zu den Absorptionsschwingungen geben usw.

Es sei nachdrucklichst betont, daß einstweilen alle diese Vorstellungen durchaus hypothetischer Natur sind, und daß sie, wie sämtliche bisherigen „molekulartheoretischen Lichttheorien schweren und gerechtfertigten Bedenken unterliegen“ (A Pflüger, l c S 347). Sie wurden nur zu dem Zwecke vorgebracht, ein mögliches Bild des Zusammenhanges zu geben, der unzweifelhaft zwischen den Regeln von Haidinger, Kundt und Stokes besteht, obschon (oder weil) der Verfasser in den Lehrbüchern der Optik eine solche Zusammenfassung bisher nicht hat finden können.

Fernerhin sei noch kurz auf die klassische mathematische Theorie der Oberflächenfarben eingegangen, wie sie durch die Arbeiten von A Cauchy, J Jamin, G Quincke,

¹⁾ Übrigens folgt rein formal das Haidingersche Gesetz schon aus dem Stokesschen, insofern als aus der Symmetrie von absorbiertem und reflektiertem Licht sich auch die komplementäre Beschaffenheit von durchgelassenem und reflektiertem Licht ergibt.

B. Walter u. a. entwickelt und geprüft worden ist¹⁾ Wie in § 20 gezeigt worden ist, können durch normale Reflexion Farben (Brechungsfarben) entstehen, für die das Fresnelsche Gesetz gilt. Es ist hier (bei senkrechtem Einfall des Lichtes)

$$R = \left(\frac{n_1 - n_2}{n_1 + n_2} \right)^2,$$

wobei R der für eine bestimmte Wellenlänge reflektierte Anteil, n_1 und n_2 die zwei Brechungsindices sind. Bei der Cauchyschen Formel der Metallreflexion, deren begriffliche Entstehung, wie erwähnt, nicht von ihrem Autor mitgeteilt worden ist, wird nun der Eigenart der metallischen oder „inneren“ Reflexion dadurch Rechnung getragen, daß in ihr der Betrag des reflektierten Lichtes nicht nur von den Brechungsindices der beteiligten Medien, sondern außerdem vom Extinktionskoeffizienten abhängig gemacht wird. Die Hauptformel (für senkrechten Lichteinfall) lautet

$$R = \frac{\left(\frac{n_1}{n_2} - 1 \right)^2 + k^2}{\left(\frac{n_1}{n_2} + 1 \right)^2 + k^2},$$

wobei n_1 der Brechungsindex des Metalls, n_2 derjenige des angrenzenden Mediums, k aber der Extinktionskoeffizient des Metalles ist²⁾ Je größer letzterer ist, um so mehr wird das Reflexionsvermögen von ihm beeinflußt werden, und in der Tat überwiegt bei den Metallfarben der Einfluß der Werte von k bei weitem denjenigen der Brechungsindices. Natürlich ist der Extinktionskoeffizient seinerseits wieder abhängig von der Wellenlänge, und bei vielen Farbstoffen, Mineralien usw. ergibt sich dementsprechend nur in gewissen Spektralbezirken, in denen eben der Extinktionskoeffizient abnorm große Werte erlangt, das Auftreten metallischer Reflexion, während für die übrigen Spektralgebiete die normale oder Fresnelsche Reflexion eintritt. Letzteres geht auch

¹⁾ Literatur siehe bei B. Walter, l. c., die klassischen Arbeiten von A. Cauchy und J. Jamain finden sich übersetzt in Poggend. Ann. 74, 528, 543 (1848).

²⁾ Näheres über die experimentelle Handhabung dieser Formel siehe z. B. B. Walter, l. c. S. 31, 39 usw.

unmittelbar aus einer Diskussion der Formel hervor, insofern als bei $k_{\infty} = 0$ die Cauchysche Gleichung wieder in die Fresnelsche übergeht

Über neuere speziell elektromagnetische Theorien und ihre mathematischen Niederschläge, aus denen sich Schlüsse über die Farben von Metallen usw. ergeben, vergleiche A. Pflüger, l. c., sowie weiter unten Kap. 8 (Theorie der Farben von Metallsolen)

6 Oberflächenfarben und Dispersitätsgrad, Dichroismus und selektive Beugungsfarben in Kolloiden

Von ganz besonderer Wichtigkeit für die Lehre von den Farben kolloider und überhaupt disperser

Systeme sind nun die Folgerungen, die sich für die Oberflächenfarben ergeben, falls man den Einfluß der Schichtdicke, resp. bei dispersen Systemen den Einfluß des Dispersitätsgrades in Betracht zieht. Es ist in den vorhergehenden Abschnitten darauf hingewiesen worden, daß alle die Veränderungen des Lichtes an Systemen mit Oberflächenfarben, einschließlich insbesondere auch der Vorgänge der Reflexion, sich innerhalb einer gewissen physischen „Oberflächenschicht“ von meßbarer Dicke abspielen. Es leuchtet aber ein, daß diese Oberflächenschicht in dispersen und speziell kolloiden Systemen eine noch unvergleichlich größere Rolle spielen muß als in kompakten Metallen, einfach darum, weil letztere Systeme fast ganz aus derartigen Oberflächenschichten „bestehen“. Schon früher wurde darauf hingewiesen, daß die Schichtdicken, welche für metallische Extinktion charakteristisch sind, Werte haben, die unter Lichtwellenlänge liegen. Desgleichen aber ist mehrfach hervorgehoben worden, daß das für kolloide Systeme charakteristische Dimensionsgebiet ebenfalls gerade bei diesen Dimensionen beginnt. Wir sehen als typisch kolloide Dimensionen solche an von etwa $1-100 \mu\mu$, auf S. 68 ff. wurde aber angegeben, daß die optisch ausgezeichnete Oberflächenschicht z B. des Silbers innerhalb der Werte $9-112 \mu\mu$, die des Goldes bei ca. $160 \mu\mu$, des Platins bei ca. $400 \mu\mu$ liegt. Dies sind offenbar Dimensionsgebiete von durchaus gleicher Größenordnung, so daß sich typische Metallkolloide usw. in allen Richtungen des Raumes so verhalten, als wenn sie gleichsam aus einer derartigen Oberflächenschicht ausgestanzt wären.

Erwartet man nun die Möglichkeit und die Bedingungen für das Auftreten von Oberflächenfarben bei derartigen dispersen, speziell bei kolloiden Teilchen (die also nach allen Richtungen des Raumes sich wie die Oberfläche eines kompakten Metalles oder Farbstoffes verhalten sollten), so ergeben sich einige interessante Konsequenzen

Die augenfälligste Konsequenz ist vielleicht die, daß Schichten und Teilchen von kolloidem Durchmesser gleichzeitig sowohl Oberflächenfarben als auch Durchsichtsfarben zeigen können. Bereits oben wurde darauf hingewiesen, daß man grundsätzlich bei jedem stark absorbierenden Körper bei genügend kleiner Schichtdicke eine Körper- oder Durchsichtsfarbe erhält, und die Gesetze von W. Haidinger, G. Stokes usw. über den Zusammenhang zwischen Oberflächen- und Körperfarben sind ja vorwiegend mit Hilfe derartiger dünner Schichten aufgestellt und geprüft worden. Eine dünne, auf matter Glasfläche aufgetragene und polierte Fuchsinsschicht zeigt sowohl Oberflächen- als auch Durchsichtsfarbe, je nachdem ob man auf dunklem Hintergrund im auffallenden Lichte oder bei Durchsicht gegen eine Lichtquelle betrachtet. Analog hat auch ein Stück Blattgold beide Farben gleichzeitig, blaugrün bei Durchsicht und rotlichgelb bei Aufsicht. In dispersen, speziell kolloidem Zustande werden Systeme mit Oberflächenfarben bichromatisch. Es ist schon früher (§ 19) darauf hingewiesen worden, daß der Bichroismus (Verschiedenheit der Farbe bei Aufsicht und Durchsicht) in der Tat eine der häufigsten Erscheinungen an farbigen Kolloiden ist. Auf die besonders augenfällige Demonstration, welche die ultramikroskopische Betrachtung für diese Tatsache ergibt, wird weiter unten noch zurückgekommen werden.

Betrachten wir nicht Schichten, in denen nur eine Dimension kolloide Größenordnung besitzt, sondern typische Dispersoide, deren Teilchen nach allen Richtungen des Raumes kleiner als Lichtwellen sind, so läge es nahe, die folgende zweite Konsequenz aus den Betrachtungen über den Einfluß des Dispersitätsgrades auf die Oberflächenfarbe zu ziehen. In dispersen Systemen, bei denen alle drei Dimensionen der Teilchen kleiner als Lichtwellenlänge sind, kann die Oberflächenfarbe nicht genau auf dieselbe Weise zustande kommen

wie an einer kontinuierlichen großen Metallplatte. Ähnlich wie die Gesetze der normalen oder Fresnelschen Reflexionsvorgänge aufhören bei Teilchen unter Lichtwellenlänge, und an ihre Stelle die Rayleighschen Gesetze der diffusen Beugungsstrahlung auftreten, konnte man folgern, daß auch bei optisch metallischen kolloiden Teilchen an die Stelle der selektiven metallischen Reflexion eine selektive metallische Beugung trete. Die Oberflächenfarbe eines metallischen Kolloids wäre mit andern Worten zurückzuführen nicht auf eine metallische Reflexionsstrahlung, sondern auf eine selektive metallische Beugungsstrahlung.

Nun ist indessen folgender wichtiger Unterschied zu beachten. Während die Fresnelschen Reflexionsgesetze tatsächlich definitionsgemäß nur bei Teilchen über Lichtwellengrößen gelten, beziehen sich umgekehrt die Gesetze der Oberflächenfarben — ihrerseits definitionsgemäß — auf Erscheinungen, die sich in Schichtdicken von weniger als Lichtwellenlänge abspielen. Es sind daher bei der Strahlung kolloider Metallteilchen a priori sehr viel weniger Unterschiede zu den Strahlungsvorgängen an nicht dispersen metallischen Systemen zu erwarten, als dies bei durchsichtigen Teilchen der Fall ist. Ja die Grundgesetze der metallischen Reflexionsstrahlung müssen zum wenigsten bei relativ grobdispersen Systemen (etwa bis zu einer Teilchengröße von $2 \times 100 \mu\mu$, bei der Reflexions- und Absorptionsvermögen bereits unabhängig von der Schichtdicke sind, siehe oben S. 68 ff.) durchaus ihre Geltung behalten, denn es ist kein Grund angebar, inwiefern eine sphärisch gekrümmte Metalloberfläche von ca. $200 \mu\mu$ Durchmesser sich optisch wesentlich anders verhalten soll wie eine ebene Metallplatte von $100 \mu\mu$ Schichtdicke.

Anders freilich werden die Verhältnisse bei noch kleineren Teilchen. Wie mehrfach hervorgehoben, nimmt bei noch kleineren Schichtdicken der Wert des Reflexionsvermögens ab, der des Brechungsvermögens zu, z. B. bei Metallen. Hierdurch werden aber zweifellos andere Bedingungen auch für die Entstehung der Oberflächenfarben geschaffen, und es kann infolgedessen nicht wundernehmen, daß auch die optischen Eigenschaften disperser Teilchen von weniger als ca. $200 \mu\mu$ Durchmesser nicht mehr übereinstimmen mit den Eigenschaften kompakter metallischer Filme. So wurde in Kap. 4 darauf hin-

gewiesen, daß typische Metallkolloide nicht elliptisch polarisiertes Licht aussenden, wie es kontinuierliche Metallflächen tun und wie es zuerst (von H. Stoeckl und L. Vanino) auch bei Kolloiden zu finden geglaubt wurde. Im Sinne irgendwelcher lichttheoretischer Vorstellungen wie z. B. der oben Abschn. 5 angedeuteten, konnte man sich diesen Umstand so erklären, daß die zur Entstehung elliptischer Polarisation führenden Hemmungen der Molekül- oder Elektronenschwingungen erst bei einer größeren Anzahl nebeneinander schwingender Molekel eintreten können¹⁾. Jedenfalls ergibt die experimentell sichergestellte Tatsache, nach welcher auch die Vorgänge der normalen Metallreflexion kontinuierlicher Oberflächen mit der Schichtdicke variieren, mit Notwendigkeit die Konsequenz, daß bei Teilchengrößen von weniger als ca. 100 μ , d. h. also in typischen Kolloiden, nicht mehr von normaler Metallreflexion gesprochen werden kann, sondern daß in der Tat hier andere Erscheinungen auftreten müssen, die wir als metallische Beugungsstrahlung bezeichnen können, und die in erster Linie durch eine starke Variation der optischen Konstanten mit dem Dispersitätsgrad charakterisiert sein wird. Denn auch von der andern Seite her läßt sich kein Grund angeben, warum nicht auch metallische Teilchen ebenso wie nicht metallische die Lichtwellen zur „Brandung“ (scattering) bringen, d. h. zu einer diffusen Beugung führen sollten, und die Spezifität der optischen Konstanten metallischer Phasen kann nur in einer Modifikation dieser diffusen Strahlung zum Vorschein kommen, nicht jedoch dieselbe unmöglich machen oder grundsätzlich

¹⁾ Es ist dem Verfasser nicht bekannt, ob die Abhängigkeit der Elliptizität der Polarisation von der Schichtdicke bei kontinuierlichen Metalloberflächen je näher untersucht worden ist, wie erwähnt, pflegten die Forscher auf diesem Gebiet bisher diese Schichtdicken variierender optischer Konstanten tunlichst zu vermeiden, um die schon ohnehin außerordentlich große Komplikation der Erscheinungen nicht noch weiter zu steigern. Es erscheint aber an der Hand der Kontinuitätsvorstellungen, die dem ganzen vorliegenden Buch zugrunde liegen, fast sicher, daß auch die Elliptizität der Polarisation bei Metallfolien mit abnehmender Schichtdicke variiert (abnehmen) muß, und ebenfalls, daß zwischen der elliptischen Polarisation grober oder gar nicht disperser Metalle und der linearen Polarisation kolloider Systeme alle Übergänge existieren müssen.

verändern Wie weiter unten (Kap 8) gezeigt werden wird, enthält die bisher erfolgreichste Theorie der Farben metallischer Kolloide von G. Mie tatsächlich als grundlegende Annahme auch hier das Vorhandensein einer normalen oder Rayleighschen Beugungsstrahlung, die aber weiterhin modifiziert und überlagert wird durch die spezifischen Strahlungserscheinungen, die sich aus den optischen Eigenarten metallischer Phasen ergeben.

Zusammenfassend ergibt sich also, daß bei Metalldispersionen von über ca. 200 $\mu\mu$ Teilchengröße (bei Konstanz der optischen Eigenschaften trotz variierender Schichtdicke), die normalen Gesetze der Oberflächenfarben zu erwarten sind, nicht jedoch mehr bei Teilchengrößen unterhalb 200 $\mu\mu$, d. h. also bei typischen Kolloiden. Hier tritt an Stelle der selektiven Metallreflexion eine selektive metallische Beugungsstrahlung. Die Oberflächenfarben sind hier nicht mehr Reflexions-, sondern Beugungsfarben. Es sind dies dieselben Farben, die schon gelegentlich als „Seitenfarben“, Farben der seitlichen Strahlung usw. in vorliegendem Buche bezeichnet worden sind. Ihr wesentlichster Unterschied zu den Opaleszenzfärbungen besteht darin, daß sie im Gegensatz zu diesen selektiver Art sind, so daß nicht nur die kurzwelligen Strahlen starker abgelenkt werden, sondern gleichzeitig und vorwiegend solche Strahlen, für welche die betreffenden Stoffe ein abnorm hohes Reflexions-, Absorptions- und Brechungsvermögen haben.

7 Weitere Eigentümlichkeiten von Oberflächen- und Körperfarben in dispersen Systemen, innere und äußere Oberflächenfarbe

Noch einige weitere Konsequenzen lassen sich ziehen in bezug auf die Eigentümlichkeiten der Oberflächenfarben in dispersen Systemen. Handelt es sich um Dispersoide mit beweglichem (also flüssigem oder gasförmigem) Dispersionsmittel und infolgedessen ebenfalls passiv oder aktiv beweglicher disperser Phase, so kann man nicht mehr von bestimmten Einfallswinkeln des Lichtes in bezug auf die disperse Phase sprechen. Speziell bei metallischen Kolloiden mit Brownscher Bewegung wechseln die Einfallswinkel, wenn es sich z. B. um kristallinische Teilchen handelt, unaufhörlich, bei kugelförmigen (gleichgroßen), Teil-

chen hingegen ist der Einfallswinkel immer gleich. Die oben konstatierte Abhängigkeit der Oberflächenfärbung vom Winkel kann also nicht in derartigen Dispersoiden mit metallischer Beugungsstrahlung zur Beobachtung gelangen, falls man tatsächlich nur die Oberfläche der dispersen Phase und nicht etwa die Oberflächenfarbe des ganzen Dispersoids gegenüber einem zweiten Medium in Betracht zieht. Taucht man z. B. einen Analysator hinein in ein Kolloid, so erkennt man etwa bei senkrechter Beleuchtung auf dunklem Hintergrund (wie im Ultramikroskop) seine wahre oder „innere“ Oberflächenfarbe, die unabhängig ist von der Blickrichtung. Sieht man jedoch von weitem auf die äußere Oberfläche des betr. Systems z. B. gegen Luft oder gegen Glas, so handelt es sich offenbar um ein ganz anderes, dreiteiliges System, dessen Färberscheinungen durchaus verschieden sein können von denen im Innern des Dispersoids, und insbesondere auch mit dem Winkel der Belichtung oder Beobachtung variieren können. Wir haben also in Dispersoiden scharf zu unterscheiden zwischen „innerer“ und „äußerer“ Oberflächenfarbe. Am besten beobachten wir (bei flüssigen Dispersoiden) erstere etwa bei Benutzung des Tyndall-Versuches, letztere in einer flachen Schale an dem Flüssigkeitsspiegel resp. an andern ebenen Grenzflächen. Experimentell unterscheiden sie sich insbesondere dadurch, daß „äußere“ Oberflächenfarben mit dem Winkel variieren, innere dagegen nicht¹⁾.

Anders liegen die Verhältnisse natürlich bei Dispersoiden mit festem Dispersionsmittel. Hier können z. B. die Kriställchen oder überhaupt anisotrope oder anisodimensionale Teilchen der dispersen Phase durchaus gleichsinnig orientiert sein, so daß, namentlich bei etwas groberen Dispersoiden, auch ein Einfluß des Winkels auf die Farbe möglich ist. Beispiele für solche Fälle werden w. u. gegeben werden. Für die analytische Untersuchung auf Oberflächenfärbung sei schon hier betont, daß z. B. Pulver fester Stoffe, die nach dem Haidingerschen Verfahren mittels Achatpistill usw. auf Glas aufpoliert werden, nach diesem Autor (l. c.) ebenfalls Va-

¹⁾ Über derartige Farbvariationen von äußeren Oberflächenfarben disperser Systeme vgl. die von B. Walter (l. c.) studierten konz. Fuchsinlösungen usw.

riationen der Oberflächenfarbe mit dem Einfallswinkel zeigen, falls Sorge getragen wurde, daß der Strich der Politur einsinnig ausgeführt wurde (siehe hierzu Kap 8) Parallel oder senkrecht zur Strichrichtung sind die Farben verschieden usw. Bei derartigen dünnen Schichten fallen aber offenbar innere und äußere Oberflächenfarben zusammen, so daß sich eine Unterscheidung derselben erubrigt.

Auf der andern Seite kann der zweite wichtige Faktor der Oberflächenfärbung, das Brechungsvermögen des angrenzenden Mediums, nicht nur, wie selbstverständlich, die äußere, sondern durchaus auch die innere Oberflächenfärbung beeinflussen. Solche Veränderungen konnten z. B. auftreten bei Konstanz der dispersen Phase und Variation des Dispersionsmittels, Beispiele, die vielleicht hierher gehören, siehe w. u.

Im folgenden sollen diese zwei Oberflächenfärbungen an ein und demselben Dispersoid scharf auseinandergehalten werden. Wenn nicht besonders bezeichnet, wird unter Oberflächen- oder Seitenfarbe eines Dispersoids stets nur seine innere Oberflächenfarbe verstanden werden.

8. Methoden zur experimentellen Untersuchung von Oberflächen- und Körperfarben speziell in suspensoiden, dispersen Systemen

Die Durchsichts- oder Körperfarbe eines metallischen Dispersoids kann nach den vorangehenden Ausführungen nur bei größerem Dis-

persitätsgrad unmittelbar wahrgenommen werden. Bei der intensiven allgemeinen Absorption oder Farbkraft speziell kolloider Systeme (siehe § 18) müssen außerdem gelegentlich noch große Verdünnungen oder geringe Schichtdicken des ganzen Systems angewandt werden. Umgekehrt ist bekannt, daß die grüne Oberflächenfarbe z. B. des festen Fuchsin immer mehr verschwindet, je feiner man dasselbe z. B. mit Quarzmehl verreibt, so daß umgekehrt zur möglichst deutlichen Demonstration der Oberflächenfarbe eine möglichst große Schichtdicke oder ein kleiner Dispersitätsgrad erwünscht ist. Ja es gibt organische Farbstoffe von „amorpher“ oder kryptokristallinischer Beschaffenheit, bei denen eine deutliche Oberflächenfarbe ganz

augenscheinlich nur aus dem Grunde nicht wahrgenommen werden kann, weil die Teilchen des festen Pulvers zu klein sind, um das Übergewicht des durchgehenden Lichtes z. B. auf weißem Hintergrunde oder bei Durchsicht zu kompensieren¹⁾ Da nun nach der Ansicht des Verfassers gerade bei testeten organischen Farbstoffen die Erkennung und Unterscheidung von Körper- und Oberflächenfarben bisher ziemlich vernachlässigt worden ist und in Unkenntnis ihres Zusammenhangs z. B. verschiedene Färbungen von Präparaten verschiedenen Dispersitätsgrades auf konstitutionschemische Unterschiede zurückgeführt worden sind, so erscheint eine kurze Angabe von experimentellen Hilfsmitteln zur Erkennung dieser Farben bei Variation des Dispersitätsgrades vielleicht nicht unzweckmäßig.

Um die Durchsichtsfarbe speziell festzuhalten, sehr stark absorbierender Stoffe zu erkennen, kann man außer dem Haidinger'schen Verfahren (Zerreiben und Polieren auf mattgeschliffenem Glas- oder Quarzwurfel, event. mit Achatpistill) noch folgende Methoden anwenden: Zerreiben auf unglasierten Porzellanplatten (Strichplatten der Mineralogen), event. mit Watte, Filtrierpapier usw., welche letztere dann ebenfalls Durchsichtsfarbe aufweisen können, Zerreiben zwischen Stopfen und Hals einer Flasche mit eingeschliffenem Stopfen, event. mit Spuren von Quarzsand, Zerreiben des festen Pulvers mit Quarzsand im Morser (große Verdünnungen, „homöopathisches“ Potenzverfahren), Eintrocknen einer Lösung des betr. Stoffes in kapillaren Räumen z. B. an den Rändern einer auf ein Objektglas gelegten Glasrohre (G. Quincke'sche Methode zur Erzeugung äußerst spitzer Prismen), mikroskopische Betrachtung der Trockenrückstände von kleinen, auf sehr großer Oberfläche ausgebreiteten, schnell verdampften und sehr verdünnten Lösungsmengen auf Glas, Porzellan usw., event. auch auf Filtrierpapier, Glaswolle usw., Darstellung möglichst hochdisperser Formen des betr. Stoffes, d. h. Über-

¹⁾ Ein solches Beispiel ist vermutlich das „amorphe“ orange-farbene Helianthin (im Gegensatz zum kristallisierten „schwarzen“ und „violetten“ Präparat), siehe über diese bisher als konstitutionschemisch verschieden aufgefaßten Helianthine spez. A. Hantzsch, Ber. d. d. chem. Ges. 46, 1537 (1913).

führung in den kolloiden und, falls chemische Änderungen ausgeschlossen oder irrelevant sind, in den molekular dispersten Zustand, Beispiel Kaliumpermanganat fest und in Lösung nach G Stokes, kristallisiertes Helianthin fest in großen Kristallen schwarz bis violett, in kleinem Kristallen, an den Kanten derselben, in „amorphem“ Zustand orange, desgleichen in wäßriger molekulardisperser Lösung usw

Umgekehrt kann man zur Erkennung von Oberflächenfarben bei Stoffen, welche nicht in großen Kristallen oder sonst kontinuierlichen Schichten auftreten, folgende Mittel anwenden. Nach W Haidinger (1 c) poliert man Pulver mit Hilfe eines Achatpistills auf mattgeschliffene Glas- oder Quarzflächen. Hierdurch werden die einzelnen Teilchen teils aufeinander, teils nebeneinander gepreßt, so daß die Luftschichten und damit die Möglichkeiten totaler Reflexion und Durchsichtsfärbung verringert werden, ferner aber die Durchsichtsfärbung, welche durch seitliche Beleuchtung an hervorstechenden Teilchen verursacht wird ausgeschaltet wird. Natürlich muß dann auf dunklem Hintergrund beobachtet werden. Oder man beobachtet im Dunkelmzimmer (bei vom Rücken des Beobachters einfallendem Lichte), das Präparat etwa in einer mit schwarzem Pech, Tuch, Sammet usw versehenen oder matt lackierten Schale usw. Auch Suspendierung in einem nicht losenden Dispersionsmittel und Betrachtung im Tyndallkegel gibt gelegentlich gute Resultate. Endlich aber erweist sich Vermischen mit Kohle, speziell aber Eintrocknenlassen einer Lösung auf Kohle (event unter Konzentration des Gelosten infolge von Adsorption) und Beobachtung dieses Präparates z. B. im Kegel einer Projektionslampe vielfach besonders geeignet, die Oberflächenfarbe starker hervortreten zu lassen. Letzteres Verfahren gewährleistet nicht nur einen ausgezeichneten schwarzen Hintergrund, sondern schaltet auch, falls das Eintrocknungsverfahren angewandt wird, die Durchsichtsfärbungen ermöglichenden Lufträume aus, die bei einfachem Vermischen von Kohle und Pulver zwischen diesen zwei Phasen häufig vorhanden bleiben.

Bei sehr hochdispersen Systemen muß zur Erkennung der Oberflächenfarben der Tyndallkegel und das Ultramikroskop herangezogen werden. In typisch molekulardispersen Systemen gelangen derartige Farberscheinungen nicht

mehr zur Beobachtung, in der Tat hat es ja auch keinen Sinn mehr bei einzelnen Molekeln von „Oberflächenfarben“ zu sprechen¹⁾

Die voranstehenden Erörterungen, speziell über die Rolle einer selektiven Beugung in metallisch absorbierenden Dispersoiden, führen offenbar direkt zu den Erscheinungen der spezifischen Absorption, also der Farbe kolloider Systeme im üblichen Sinne. Es wurde sich in a W hier an das Kapitel der allgemeinen oder unspezifischen Absorption das Kapitel über spezifische Absorption in Kolloiden natürlich anschließen lassen. Nun zeigen aber die bisherigen Kapitel, wie außerordentlich verwickelt, besonders aber wie mannigfaltig die Ursachen sind, die Färbungen in kolloiden Systemen hervorrufen können, und deren Summeneffekt eist das ergibt, was man gemeinhin als „Farbe kolloider Lösungen“ bezeichnet. Unter diesen Farbvariablen erscheint aber auch noch Brechung und Doppelbrechung, von denen nur die erstere bisher als farbbildende Variable (§ 20) erwähnt wurde. Der Verfasser hält es daher für zweckmäßiger, zunächst auch die Erscheinungen der Brechung und Doppelbrechung in kolloiden Systemen vorher zu behandeln (Kap 7), um dann erst in Kap 8 auf das augenfälligste Ergebnis aller optischen Vorgänge in Dispersoiden ausführlich und ohne Verweise auf spätere Ausführungen eingehen zu können.

¹⁾ Es ist trotzdem äußerst verführerisch, die Erscheinungen der Fluoreszenz als einen „Bichroismus“ von Molekeln anzusehen, der sich dem Bichroismus kolloider Systeme bei weiterer Steigerung des Dispersitätsgrades anschließen würde

Siebentes Kapitel

Brechung und Doppelbrechung in Kolloiden.

§ 24 Allgemeines über Brechung und Dispersion in dispersen Systemen

1. Einleitung Im ersten Kapitel des vorliegenden Buches ist mehrfach auf diejenigen Brechungserscheinungen in Dispersoiden hingewiesen worden, welche beim Zustandekommen der Trubungsphänomene eine Rolle spielen. Insbesondere in grob dispersen Systemen war der Unterschied im Brechungsvermögen von disperser Phase und Dispersionsmittel von wesentlicher Bedeutung für die Entstehung der seitlichen Strahlung. Im vorliegenden Kapitel sollen nun die Brechungserscheinungen besprochen werden, welche Dispersoide in ihrer Gesamtheit gegenüber einem zweiten angrenzenden Medium zeigen. Während in den vorhergehenden Kapiteln stets von den Brechungsverhältnissen innerhalb des dispersen Systems die Rede war, soll im folgenden die Brechung geschildert und erörtert werden, welche ein von außen kommender Lichtstrahl beim Durchgang durch ein Dispersoid erleidet. Die für das Eintreten jeder Brechungserscheinung notwendige optische Diskontinuitätsfläche wird also hier gegeben durch die Summe zweier Diskontinuitätsflächen, der Brechungsfläche Dispersionsmittel — angrenzendes Medium und der Brechungsfläche Dispersionsmittel — disperse Phase.

Man kann fragen ob es überhaupt einen Sinn hat, von dem „gemeinsamen“ oder „mittleren“ Brechungskoeffizienten eines dispersen Systems zu sprechen. Diese Frage ergibt sich insbesondere bei der Betrachtung der Brechungsvorgänge in einem grob dispersen System, von dem Brechungsvermögen eines hoch, spez. molekulardispersen „Mischkörpers“ (O. Wiener)

z B eines Gasmisches oder einer Salzlosung ist man bekanntlich gewohnt zu sprechen. Fragt man aber nach dem „mittleren“ Brechungskoeffizienten N eines grobdispersen resp gar nicht dispersen makroheterogenen Systems, so ergeben sich ziemlich verwickelte Verhältnisse. Auf der andern Seite ist aber die Erörterung der „mittleren“ Brechungsverhältnisse grob disperser Systeme von allergrößter Wichtigkeit für die Erkenntnis des Brechungsvermögens kolloider Systeme. Denn das Verhalten der letzteren muß offenbar auf Grund der vom Verfasser grundsätzlich vertretenen Kontinuitätsvorstellungen gerade in der Mitte stehen zwischen dem Verhalten grob disperser und molekularer Mischkörper. Die im folgenden gegebenen Erörterungen können bei der Schwierigkeit des Gebietes nur als die ersten vorläufigen Erwägungen dieser Art angesehen werden¹⁾

2 „Mittlerer“ Brechungskoeffizient grobdisperser Systeme.

Als allgemeinstes Resultat der Einzeluntersuchung verschiedener Fälle nicht oder grob disperser mehrphasiger Systeme ergibt sich in bezug auf ihren mittleren Brechungskoeffizienten folgendes: Im allgemeinen (mit nur wenigen, ganz speziellen Ausnahmen) gibt es in nicht oder grob dispersen Systemen nicht einen einzigen definierten, sondern je nach der Gestalt und Lagerung der Teilphasen mehrere, eventuell unendlich viele Brechungskoeffizienten. Ein durch solche Systeme geschicktes Lichtbündel verhält sich nicht einheitlich, es kann in a W nicht mit einem Lichtstrahl identifiziert werden. Vielmehr teilt es sich beim Brechungsvorgang in mehrere Anteile, welche je nach der speziellen Struktur des Systems eine verschiedene Richtung annehmen, d h eine verschiedene Brechung zeigen.

¹⁾ Der Verfasser möchte sich erlauben die mathematischen Physiker auf das vorliegende Problem hinzuweisen. Es wäre dabei besonders eine Theorie anzustreben, in der die Wellenlänge des Lichtes nicht die Maximalgrenze der Teilchengröße bildete, so daß aus derselben allgemeinen Mischungsformel sowohl die Formeln für die Lichtbrechung in grob dispersen, ferner in kolloiden Systemen, als auch in molekulardispersen Mischkörpern sich ergeben würden, je nach dem betreffenden Werte des Dispersitätsgrades (siehe hierzu w u im Text)

Die Falle, in denen ein definierter Brechungsindex vorhanden ist, werden gegeben z. B. durch parallele lamellare Schichtung der Phasen¹⁾, oder durch gleichmäßige Schichtung von Rechtflichen. In diesen Fällen bleibt entweder der Brechungskoeffizient derselbe wie der des reinen Mediums (Dispersionsmittels) gegenüber dem angrenzenden Medium, oder aber er erhält seinen Wert durch die Brechungskoeffizienten der beiden einzelnen Phasen des Systems gegenüber dem angrenzenden Medium. Dies läßt sich folgendermaßen zeigen

Fig. 122

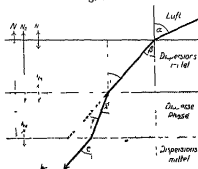
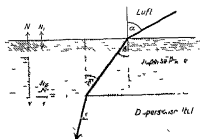


Fig. 123



Der erste einfachste Fall wird dargestellt durch Fig. 122, in der ein System aus planparallelen Schichten von Luft, Wasser (Dispersionsmittel), Glas (disperse Phase), Wasser usw. verbildlicht ist. Es sind die Brechungskoeffizienten

$$\text{Luft} - \text{Wasser} = n_1 = \frac{\sin \alpha}{\sin \beta}, \quad \sin \alpha = n_1 \sin \beta$$

$$\text{Luft} - \text{Glas} = n_2 = \frac{\sin \alpha}{\sin \delta}$$

¹⁾ Es sei nochmals betont, daß es sich hier um makroheterogene Systeme handelt resp. um solche, in denen das Verhältnis zur Wellenlänge des Lichtes keine Rolle spielt.

$$\text{Wasser} - \text{Glas} = n_1 = \frac{\sin \gamma}{\sin \delta}$$

$$\text{Glas} - \text{Wasser} = n_2 = \frac{\sin \epsilon}{\sin \varphi} = \frac{1}{n_1}, \quad \sin \varphi = n_2 \sin \epsilon$$

Gesucht wird nun $N = \frac{\sin \alpha}{\sin \varphi}$ in a W der gemeinschaftliche

Brechungskoeffizient des ganzen Systems, der auszudrücken wäre in Beziehungen der andern Brechungskoeffizienten. Dann ergibt sich

$$N = \frac{n_1 \sin \beta}{n_2 \sin \epsilon}$$

Nun ist aber $\angle \beta = \angle \epsilon$, und $\angle \epsilon = \angle \delta$, oder $\frac{\sin \beta}{\sin \epsilon} = \frac{\sin \gamma}{\sin \delta}$,

letzteres Verhältnis aber (siehe oben) gleich n_1 . Es ergibt sich also

$$N = \frac{n_1 \cdot n_2}{n_1} = n_2$$

Der Brechungskoeffizient des betrachteten makroheterogen Mischungskörpers ist gleich dem Brechungskoeffizienten des Dispersionsmittels.

(Dasselbe Resultat läßt sich unmittelbar aus der Figur ablesen, wenn man beachtet, daß das Endstück des Strahls parallel verläuft mit dem zweiten Stück desselben, daß in a W $\angle \varphi = \angle \beta$, $\frac{\sin \alpha}{\sin \varphi} = \frac{\sin \alpha}{\sin \beta}$, oder $n_1 = N$ ist.)

Der andere Fall mit definiertem „mittleren“ Brechungskoeffizienten wird veranschaulicht durch Fig. 123. Hier liegt die „disperse“ Phase unmittelbar in der Oberfläche des Systems, so daß sie nur von einer Seite vom Dispersionsmittel begrenzt wird. Es sind die Brechungskoeffizienten

$$\text{Luft} - \text{Glas} = \frac{\sin \alpha}{\sin \beta} = n_1, \quad \sin \alpha = n_1 \sin \beta$$

$$\text{Glas} - \text{Wasser} = \frac{\sin \gamma}{\sin \delta} = n_2, \quad \sin \delta = \frac{\sin \gamma}{n_2}$$

Gesucht wird $N = \frac{\sin \alpha}{\sin \delta}$, aus voranstehenden Gleichungen ergibt sich

$$N = \frac{\sin \alpha}{\sin \delta} = n_1 \cdot n_2 \cdot \frac{\sin \beta}{\sin \gamma},$$

da aber $\angle \beta = \angle \gamma$ und mithin $\frac{\sin \beta}{\sin \gamma} = 1$ ist, so ergibt sich

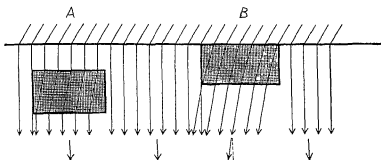
$$N = n_1 \cdot n_2,$$

der „mittlere“ Brechungskoeffizient dieses Systems ist also gleich dem Produkte der Brechungsindizes Luft—disperse Phase und disperse Phase—Dispersionsmittel.

Handelt es sich nicht um kontinuierliche Schichten, sondern um diskontinuierliche, aber gleichmäßig angeordnete Rechtflache, so bleibt

im ersten Falle (Teilchen innerhalb des Dispersionsmittels) der Brechungskoeffizient derselbe (Fig. 124 A). Es finden zwar seitliche Verschiebungen und insbesondere periodische Intensitätsschwächungen und -verstärkungen statt (siehe die verschiedene Dichte der skizzierten Lichtstrahlen an verschiedenen Stellen in Fig. 124), doch bleibt die Richtung der gebrochenen Strahlen und damit ihr Sinusverhältnis konstant. Anders verhält es sich, wenn die Reichtfläche (oder auch nur ein Teil derselben) unmittelbar in die Oberfläche zu liegen kommen, wie dies Fig. 124 B veranschaulicht. In diesem Falle erfährt ein genügend breites Lichtbündel eine zweifache Brechung, wobei die zwei Werte der Brechungskoeffizienten den beiden für Lamellen charakterisierten Brechungswerten entsprechen.

Fig. 124



Handelt es sich nun um disperse Systeme, in denen die Teilchen nicht die Form parallel orientierter Reichtfläche haben, sondern z. B. kugelförmig oder unregelmäßig gestaltet sind, so werden nicht nur zwei, sondern eine beliebig große Zahl von Brechungskoeffizienten erhalten werden können. In diesen Fällen, welche also durchaus nicht nur die häufigsten, sondern auch die hier fast ausschließlich in Frage kommenden Systeme darstellen, tritt, wie in Kap. 1 ausführlich besprochen wurde, seitliche Strahlung infolge von Brechung auf. Ein hineingesandtes Lichtbündel wird bei genügend großer Konzentration der dispersen Phase praktisch nach allen Seiten gebrochen, d. h. das Lichtbündel wird in unendlich viel Einzelstrahlen von unendlich viel verschiedenen Richtungen aufgeteilt. Bekanntlich zeigt sich diese Tatsache äußerlich in der Trübung dieser Systeme und es ergibt sich hieraus, daß ein Mischkörper mit Brechungstrübung im allgemeinen keinen bestimmten, einheitlichen Brechungskoeffizienten haben kann.

Am häufigsten werden Teilchen von größerem Brechungsvermögen als das des Dispersionsmittels als „Sammellinsen“ wirken, speziell wenn sie von kugelhiger oder zwei- bis dreifach symmetrischer Gestalt sind, ist ihr Brechungsvermögen umgekehrt kleiner als das des Dispersionsmittels, so werden sie „zerstreuend“ auftreten. Es genügt, auf diese zwei wichtigsten und häufigsten Modi der Brechung in derartigen Systemen hinzuweisen. In beiden Fällen findet offenbar eine Lichtstreuung statt zum mindesten innerhalb der Halbkugel von Richtungen, die im Sinne der Richtung des auffallenden Lichtbündels liegen, und statt eines gebrochenen parallelen Strahls erhält man einen diffusen Lichtkegel von großem Scheitelwinkel.

Experimentell wird die Unmöglichkeit, einen definierten Brechungswert in einem grob dispersen System zu bestimmen, demonstriert etwa durch das Verhalten von Schnee oder andern groben Kristallpulvern. Während die Einzelbestimmung des Brechungsindex der Teilchen zu ihrem Dispersionsmittel wohl möglich ist, erhält man bei der Gesamtbetrachtung solcher Systeme entweder gar keinen Wert (bei größerer Schichtdicke und entsprechender Undurchlässigkeit) oder aber in erster Annäherung beliebige Werte (bei dünner Schicht und unregelmäßiger seitlicher Brechungs- und Reflexionsstrahlung). Nur in einem einzigen speziellen Falle können nach C. Christiansen¹⁾ auch relativ grobdisperse Systeme, wie Kristallpulver, einen einheitlichen mittleren Brechungskoeffizienten geben, dann nämlich, wenn der Brechungswert von disperser Phase und Dispersionsmittel nur in bezug auf bestimmte Wellenlängen des Lichtes verschieden ist. In diesem Falle wird nur ein Teil des Lichtes stark gebrochen und reflektiert, während der übrige bleibende Teil durch das System seitlich hindurchgeht, als wenn es optisch „homogen“ wäre, indessen dabei trotzdem eine Brechung und zwar eine definierte mittlere erleidet. Da weiter unten näher auf diese bemerkenswerten Ausnahme eingegangen werden wird, möge vorliegende Andeutung hier genügen.

¹⁾ C. Christiansen, Ann. d. Physik 23, 298 (1884), 24, 439 (1885).

**3 Mittlere Brechungs-
koeffizient höher disper-
ser Systeme, Phänomeno-
logisches**

Von besonderer Wichtigkeit ist nun die Frage nach dem Verhalten von dispersen Systemen, die nicht mehr Brechungs- und Reflexionstrübung, sondern nur noch Beugungstrübung zeigen. Wie oft betont, kann dieses Dispersitätsgebiet optisch charakterisiert werden als dasjenige, in welchem die Periode der Diskontinuität die Dimensionswerte der Lichtwellen erreicht resp. unterschreitet. Es finden also hier zwischen disperser Phase und Dispersionsmittel selbst keine normalen Brechungsvorgänge mehr statt, wohl aber immer noch, entsprechend Kapitel 1 und 2, mannigfaltige Strahlungserscheinungen. Es fragt sich nun, ob in derartigen Systemen von einem definierten „mittleren“ Brechungskoeffizienten gesprochen werden kann.

Zunächst ist daran festzuhalten, daß nicht nur auf Grund der immer wieder vertretenen Kontinuitätsvorstellungen, sondern auch aus optischen Gründen der Übergang zwischen den Brechungsvorgängen in grob dispersen und denen in hoch dispersen Systemen ein stetiger sein muß. Denn ebenso wie in der Abbeschen Abbildungstheorie nichtleuchtender Objekte die geometrische Abbildung nur einen Einzelfall der Wellenstörungen darstellt, die ein Lichtstrahl allgemein am Objekt erleidet, ebenso müssen die allgemeinen Eigenschaften der Lichtwellen die Grundlage abgeben sowohl für die Brechungsverhältnisse in grob dispersen als auch in hoch dispersen Mischkörpern, nur modifiziert durch den neuen Faktor des Verhältnisses zwischen Dispersitätsgrad und Wellenlänge. Dieses Verhältnis zur Lichtwellenlänge bedingt auch die Tatsache, daß trotz stetigen d h. nur quantitativen Wachstums des einen Faktors (der Teilchengröße) experimentell qualitative Unterschiede im optischen Verhalten auftreten können.

Obgleich eine eingehendere experimentelle Untersuchung über das Verhalten des mittleren Brechungskoeffizienten bei stetig zunehmendem Dispersitätsgrade nicht vorliegt, lassen sich schon jetzt die Hapterscheinungen etwa folgendermaßen charakterisieren¹⁾. Man denke dabei an die Brechung, die etwa ein dünner intensiver Lichtkegel einer Projektionslampe beim Durchgang durch verschieden disperse Systeme erleidet. Schal-

¹⁾ Nach eigenen Beobachtungen des Verfassers

tet man ein grob disperses z B aus einigen beliebig orientierten Kristallfragmenten bestehendes System vor, so erhält man in der früher geschilderten Weise für den ganzen Mischungskörper verschiedene Ablenkungen je nach der zufälligen Gestalt und Orientierung der dispersen Phase, der „mittlere“ Brechungskoeffizient ist völlig undefiniert bzw nicht auffindbar. Bei einem hoher dispersen Kristallpulver (in genügend dünner Schicht) tritt die Brechungs- (und Reflexions-) Strahlung auf. Bei Betrachtung des Querschnittes des Lichtstrahls konstatiert man eine allseitige Verbreiterung mit einem Intensitätsmaximum des Lichtes in der Mitte. Von der Seite gesehen verbreitert sich der Lichtstrahl annähernd kegelförmig, aber mit unscharfer Begrenzung. Eine Ablenkung des mittleren intensivsten Teils des Kegels, d h ein gemeinschaftliches Brechungsergebnis von disperser Phase und Dispersionsmittel ist nicht zu konstatieren. Bei weiter steigendem Dispersitätsgrade und bei Erreichung von Lichtwellendimensionen findet ebenfalls eine Verbreiterung des Lichtbündels und seines Querschnitts statt, indessen zunächst in geringfügigerem Maße als in den vorhergehenden Stadien. Weiterhin wird der Scheitelwinkel des Kegels nach Erreichung eines Maximums zunehmend kleiner, die Grenzen des Lichtkegels definierter, die Verteilung der Lichtintensität innerhalb des Kegels gleichmäßiger. Es tritt hier das in Kapitel 2 ausführlich beschriebene Tyndallphänomen auf. Auch hier ist bisher eine Ablenkung des Lichtstrahls respektive der Lichtkegelachse vom Verlauf im reinen Dispersionsmittel, m a W ein Brechungsvorgang des gesamten Mischkörpers noch nicht beobachtet resp beschrieben worden. Auf der andern Seite besteht kein Zweifel darüber, daß in diesem Dispersitätsgebiete eine solche Ablenkung des Tyndallkegels stattfinden muß, da, wie weiter unten näher gezeigt werden wird, kolloide Systeme tatsächlich einen Brechungskoeffizienten besitzen, der von dem ihres Dispersionsmittels verschieden ist¹⁾. In diesem Dispersitätsgebiete eines homogenen Tyn-

¹⁾ Es braucht kaum besonders hervorgehoben zu werden, wie interessant eine derartige z B photographische Untersuchung der Ablenkung des Tyndallkegels durch hoher disperse Systeme wäre.

dallkegels wird also das Resultat der gemeinschaftlichen Brechung von disperser Phase und Dispersionsmittel wieder zu einem definierten einheitlichen Brechungskoeffizienten der Mischung führen, anschließend an die ausgesprochenen Brechungserscheinungen in Molekulardispersoiden. Daß in Systemen mit deutlichem, typischem Tyndallphänomen der Brechungskoeffizient wieder ein definierter und einheitlicher wird, zeigt am deutlichsten die bekannte Verwendung des Tyndallphänomens zur makroskopischen Demonstration des Strahlenganges etwa bei Vorlesungsversuchen. Freilich wird hierbei die Frage unerörtert gelassen, ob der sichtbare Strahlengang, wie angenommen, dem Brechungsvermögen des reinen Dispersionsmittels entspricht. Es ist allerdings zu vermuten, daß in vielen Fällen die Abweichung der beobachteten Brechung durch den Zutritt der dispersen Phase bei derartigen Versuchen nur sehr geringfügig sein wird.

Noch eine andere Gruppe von Veränderungen geht Hand in Hand mit dem Auftreten eines definierten mittleren Brechungskoeffizienten bei steigendem Dispersitätsgrad. Man übersieht vielfach, daß der Brechungsvorgang eines Lichtstrahls in einem Medium von definiertem Brechungswert ein Phänomen ist, das bereits in einer sehr dünnen, wenn schon durchaus endlichen Oberflächen- resp. Grenzflächenschicht seinen charakteristischen quantitativen Wert erreicht. Der Brechungsvorgang des Lichtes¹⁾ ist also in diesem Sinne ein Grenzflächenphänomen bei hochdispersen Mischkörpern. Während man vielleicht in übertriebener Weise den Reflexionsvorgang als eine Oberflächenerscheinung aufzufassen pflegt (siehe hierzu § 23, Theorie der Oberflächenfarben), ist die Vorstellung nicht so geläufig, daß auch ein normaler Lichtbrechungsvorgang sich abspielt in einer zwar keineswegs mathematischen, wohl aber (soweit bekannt) wenigstens einige μ dicken physischen Grenzschicht zwischen den zwei fraglichen Medien. Der spezifische Brechungsvorgang, insbesondere also sein numerischer Wert, der Brechungskoeffizient bleibt derselbe, wenn man sukzessive die brechende Schicht

¹⁾ Nicht etwa der Brechungsvorgang beliebiger elektrischer Wellen, wie z. B. die Versuche von F. Braun (Physik. Ztschr. 5, 199, 1904) an Backsteingittern und Wellen von ca. einem halben Meter Länge zeigen.

(oder auch beide Grenzschichten) bis zu einer kritischen Schichtdicke¹⁾ verkleinert. Bereits die mittlere optische Beschaffenheit dieser letzten physischen Grenzschicht charakterisiert also den Brechungskoeffizienten. Innerhalb dieser Grenzschicht müssen sich alle die Veränderungen abspielen, welche den normalen linearen Brechungskoeffizienten eines Systems gegenüber seinem angrenzenden Medium bestimmen. Bei Metallen z. B. ist der Brechungsindex schon bei 100 $\mu\mu$ als konstant anzusehen (siehe oben S. 71). Nun kann aber in einem Mischkörper nur dann eine völlige Übereinstimmung der Oberflächenschicht mit dem übrigen Anteil und damit eine Definition des Brechungskoeffizienten schon in der Grenzfläche erwartet werden, wenn die Teilchen der dispersen Phase wesentlich kleiner sind als die Dicke dieser Grenzschicht, so daß die letztere bereits ein vollständiges disperses System darstellt. Man kann also auch diese Beschränkung des Brechungsvorganges auf eine dünne Grenzschicht als typisch für einen Mischkörper mit definiertem Brechungskoeffizienten betrachten, und erwarten, daß mit steigendem Dispersitätsgrad sowohl die bezeichnete kritische Schichtdicke abnehmen als auch der Abfall des Brechungswertes innerhalb der Schicht ein steilerer sein wird. Auch diese Frage scheint einer experimentellen Prüfung nicht unzugänglich²⁾.

4. Mittlerer Brechungskoeffizient höher disperser Systeme. Theoretisches.

Während also die phänomenologische Betrachtung der Brechungserscheinungen in Systemen stetig zunehmenden Dispersitätsgrades mit Sicherheit ergibt, daß in hoher dispersen Mischkörpern in der Tat von einem definierten mittleren Brechungskoeffizienten gesprochen werden kann, ist die theoretische Verknüpfung

¹⁾ Über die Änderung des Brechungswertes innerhalb dieser kritischen Schicht siehe z. B. S. 71.

²⁾ Übrigens führen diese Überlegungen zu interessanten Folgerungen bezüglich der Variabilität der Brechung in diesen Grenzflächen infolge von Adsorptionserscheinungen, die bekanntlich speziell bei kolloiden Systemen in größerem Maße auch an der Grenzfläche Flüssigkeit—Gas auftreten (Pepton-, Seifen-, Farbstoff-hautchen usw.).

dieser Erscheinungsreihe keineswegs einfach. Ja die Tatsache, daß nicht molekulardisperse Systeme einen gemeinschaftlichen mittleren Brechungskoeffizienten zeigen können, ist zu Zeiten so bemerkenswert erschienen, daß z. B. C. Christiansen, ein Forscher, der hervorragende Untersuchungen auf diesem Grenzgebiet geliefert hat, den Ausspruch tat, hier „eine neue Eigenschaft des Lichtes“ vor sich zu sehen. Als eins der Hauptmomente einer allgemeineren Theorie der gemeinschaftlichen Brechung in hoher dispersen Mischkörpern muß hervorgehoben werden, daß in ihr nicht ohne weiteres der Wert des Brechungskoeffizienten auftreten muß, den die disperse Phase in Masse, d. h. in nicht dispersem Zustande hat. Denn einerseits variiert, wie bereits oben S. 71 ff., bei Besprechung der Trübungserscheinungen in Metallsolen berichtet wurde, der Brechungskoeffizient wesentlich mit der Schichtdicke resp. dem Dispersitätsgrade. Soweit bekannt, nimmt er stark ab mit abnehmender Schichtdicke, resp. zunehmendem Dispersitätsgrade (Daß dies nicht nur für metallische Schichten gilt, zeigen u. a. die Messungen von P. Drude, l. c., an Seifenhäutchen). Der Brechungskoeffizient der dispersen Phase mußte also in hoher dispersen Systemen im allgemeinen kleinere Werte haben. Sodann aber ist zu bedenken, daß definitionsgemäß das Licht in einer hochdispersen Phase keine normale Brechung mehr erleidet, so daß schon aus diesem Grunde die normalen Brechungswerte der dispersen Phase nicht direkt verwendet werden können. Ferner tritt als wesentlich neues Moment der Einfluß der Konzentration der dispersen Phase auf den Brechungskoeffizient des Gemisches auf, ein Einfluß, der weder bei dem definierten Brechungswert der makroskopisch groben Schichtung noch für den undefinierten diffusen Brechungsvorgang des unregelmäßig zusammengesetzten groben Dispersoids von wesentlicher Bedeutung ist.

Es müssen also allgemeinere Beziehungen zwischen den dispersen Teilchen und den Lichtwellen herangezogen werden, die von derselben Art sein müssen wie diejenigen, welche den Brechungsvorgang überhaupt, d. h. auch in einem völlig einheitlichen Medium veranlassen. Bei der elektromagnetischen Natur der Lichtwellen muß daher eine solche Theorie der Brechung in Mischkörpern auch eine elektromagnetische sein, und in der Tat fußen alle erfolgreicheren Erörterungen dieser

Art von C I Maxwell, L Lorenz—H A Lorentz, Lord Rayleigh, A Lampa usw bis auf O Wiener auf dieser Grundlage. Es wurde nun in der Tat zu weit führen, hier ausführlich auf alle diese Untersuchungen einzugehen, nur ein Teil ihrer Resultate, die einer experimentellen Verifizierung zugänglich sind, soll hier mitgeteilt werden. Insbesondere aber wäre mit einer ausführlichen Darstellung dieser bisherigen Theorien gerade für die Erkenntnis der Wirkungsweise des hier im Mittelpunkt stehenden Faktors, des Dispersitätsgrades, nur wenig gewonnen, da gerade diese Beziehung anscheinend bisher noch nicht oder doch nur indirekt untersucht worden ist. Denn auch in der neueren, außerordentlich allgemeinen und umfassenden Theorie der Lichtbrechung in Mischkörpern von O Wiener¹⁾ ist eine direkte Beziehung zwischen Dispersitätsgrad und Refraktionskonstante nicht entwickelt resp nicht direkt ausgesprochen worden. Vielmehr ist bei den großen Schwierigkeiten einer derartigen theoretischen Behandlung die Beschränkung auf bestimmte mittlere Dispersitätswerte und auf einfachere numerische Verhältnisse, z B zwischen den in Frage kommenden Schichtdicken von disperser Phase, Dispersionsmittel, Gesamtoberfläche zum angrenzenden Medium, zwischen Teilchengröße und Teilchenabstand etc, notwendig²⁾. Zwar bezieht sich auch diese Theorie auf Dispersoide, deren Teilchengröße klein ist gegenüber der Wellenlänge des Lichtes, sie konnte also unzweifelhaft nicht nur auf molekulardisperse, sondern auch auf kolloide Systeme Anwendung finden. Ja man konnte erwarten, daß das Gebiet der Kolloide ganz besonders für die Prüfung der Wiener'schen Theorie in Frage käme, da es gemäß diesem Forscher (I c 1912, S 600 ff) nach der andern Seite „noch einer besonderen Betrachtung bedarf, inwie-

¹⁾ O Wiener, Physikal Zeitschr 5, 332 (1904), Ber Akad d Wiss Leipzig 61, 113 (1909), 62, 256 (1910), Abhandl d Sachs Ak d Wiss 33, Nr 6, Leipzig 1912

²⁾ Siehe O Wiener, I c 1912, S 544, 546ff, 557, ferner 580ff, 599 — Soweit es dem Verfasser möglich ist, diese überaus schwierigen Verhältnisse zu übersehen, hält er es nicht für ausgeschlossen, daß in dem „Formfaktor“ O Wiener's (ein Faktor, der dem Einfluß der verschiedenen Gestalt der Teilchen auf die Brechung Rechnung tragen soll) zum Teil der Faktor der Teilchengröße (innerhalb des angenommenen Dimensionsgebietes) mit enthalten ist

fern die hier entwickelte Theorie auf chemische Atome und Moleküle angewandt werden darf.“ Nur wurden in dieser Theorie noch nicht die Übergangserscheinungen zwischen den undefinierten Brechungsverhältnissen in grob dispersen Systemen und dem Eintreten definierter Verhältnisse bei kolloiden und molekularen Dispersoiden berücksichtigt, und ebenfalls wurden die vielleicht implizite in ihr enthaltenen Beziehungen zum Dispersitätsgrade noch nicht entwickelt.

Bekanntlich kann man auf Grund der elektromagnetischen Lichttheorie nach dem Vorgang von CL. MAXWELL statt des Quadrates des Brechungskoeffizienten den Wert der Dielektrizitätskonstante setzen, falls man entweder den Brechungsindex für eine unendlich große Wellenlänge wählt, oder aber, wie dies in neueren Arbeiten häufig zu finden ist, die Dielektrizitätskonstante von Teilchen wählt, die ihrerseits klein sind gegenüber den in Betracht kommenden Wellenlängen. Es ist also $n^2 = \epsilon$, wobei ϵ^2 die D. K. bezeichnen soll. O. WIENER leitet nun eine Reihe von Gleichungen ab, in denen er die mittlere D. K. ϵ_m eines Dispersoids oder „Mischkörpers“ definiert mit den Dielektrizitätskonstanten ϵ_1 und ϵ_2 der Komponenten des zunächst zweiteilig gedachten Systems, den Volumverhältnissen der Komponenten und einigen Konstanten. Von besonderer Wichtigkeit ist nun, daß je nach der speziellen Gestalt des Systems resp. der dispersen Phase (Schichten, Stäbchen, Kugeln, Zylinder etc.) die Ableitungen für die mittlere D. K. resp. den mittleren Brechungsindex N verschiedene Gleichungen ergeben. Bei stark anisodimensionalen Teilchen, speziell also bei Lamellen und Stäbchen, ergeben sich dabei interessanterweise verschiedene Formeln, je nach der Lage der dispersen Phase zum einfallenden Strahl, es tritt in a. W. hier der Fall der Doppelbrechung, auf den in § 26 näher eingegangen werden wird, ein.

Als allgemeinste Gleichung für die D. K. eines Mischkörpers findet O. WIENER

$$\frac{\epsilon_m - \epsilon_u}{\epsilon_m - 2\epsilon_u} = \delta_1 \frac{\epsilon_1 - \epsilon_u}{\epsilon_1 + 2\epsilon_u} + \delta_2 \frac{\epsilon_2 - \epsilon_u}{\epsilon_2 + 2\epsilon_u}$$

Hierin ist ϵ_m die mittlere D. K. des Mischkörpers, ϵ_1 und ϵ_2 die D. K. der dispersen Phase (ϵ_1) und des Dispersionsmittels (ϵ_2), ϵ_u ist eine Größe von allgemein schwieriger

zu definierender physikalischer Bedeutung, die jedoch bei isotroper Anordnung im System die Bedeutung der D K des angrenzenden, das ganze System umgebenden Mittels hat. Bei Berechnung spezieller Fälle (s w u) nimmt sie resp ihr doppelter Wert $2\varepsilon_u = u$ den Charakter einer Konstanten an, welche insbesondere den Einfluß der Form der dispersen Teilchen auf die mittlere D K zum Ausdruck bringt („Formkoeffizient“). Ferner ist δ_1 das Volumverhältnis von disperser Phase zum Gesamtvolum des Systems, δ_2 das Volumverhältnis des Dispersionsmittels zum Gesamtvolum, es gilt somit die Gleichung

$$\delta_1 + \delta_2 = 1$$

Folgende Zusammenstellung zeigt nun einige der wichtigeren Mischformeln, wie sie O Wiener bei der Berechnung spezieller Fälle aus der genannten allgemeinen Gleichung abgeleitet hat¹⁾

| Gestalt der dispersen Phase | $2\varepsilon_u = u$ | Mischformel |
|--|----------------------|--|
| Schichten oder Stäbchen, zu den Kraftlinien | ∞ | $\varepsilon_m = \delta_1 \varepsilon_1 + \delta_2 \varepsilon_2$ |
| Schichten, \perp zu den Kraftlinien | 0 | $\frac{1}{\varepsilon_m} = \frac{\delta_1}{\varepsilon_1} + \frac{\delta_2}{\varepsilon_2}$ |
| Zylinder, \perp zu den Kraftlinien | ε_2 | $\frac{\varepsilon_m - \varepsilon_2}{\varepsilon_m + \varepsilon_2} = \delta_1 \frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_2}{\varepsilon_1 + \varepsilon_2}$ |
| Kugeln | $2\varepsilon_u$ | $\frac{\varepsilon_m - \varepsilon_2}{\varepsilon_m + 2\varepsilon_2} = \delta_1 \frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_2}{\varepsilon_1 + 2\varepsilon_2}$ |

Der wichtigste, für normale Dispersoide in Frage kommende Fall ist der letzte, der das Verhalten von Kugeln in einem andern Dielektrikum darstellt. Für die mittlere D K. $= \varepsilon_m$ ergibt sich aus ihr explizit

$$\varepsilon_m = \varepsilon_2 \frac{(\varepsilon_1 + 2\varepsilon_2) - 2\delta_1(\varepsilon_1 - \varepsilon_2)}{(\varepsilon_1 + 2\varepsilon_2) - \delta_1(\varepsilon_1 - \varepsilon_2)}$$

Für den mittleren Brechungskoeffizienten $N = \sqrt{\varepsilon_m}$ folgt also in bezug auf die Brechungswerte der Komponenten n_1 und n_2

$$N = n_2 \sqrt{\frac{(n_1^2 + 2n_2^2) - 2\delta_1(n_1^2 - n_2^2)}{(n_1^2 + 2n_2^2) - \delta_1(n_1^2 - n_2^2)}}$$

¹⁾ Weitere Fälle siehe die zzt. Abhandlung

resp. bei

$$n_1^2 + 2n_2^2 = A$$

$$n_1^2 - n_2^2 = B_1$$

$$N = n_2 \sqrt{\frac{A_1 - 2d_1 B}{A - d_1 b}}$$

Eine direkte experimentelle Prüfung dieser interessanten Formel von O. WIENER¹⁾ scheint bisher noch nicht vorgenommen worden zu sein, nur das Verhalten der D. K. von makroskopischen Mischungen verschiedener Hartgummikugeln, Würfeln usw. ist von E. FICKER²⁾ geprüft worden. Das Hauptinteresse der Wienerschen Untersuchungen bezieht sich auf die Variation der Formzahl u z. B. mit der Änderung der chemischen Zusammensetzung etwa in homologen Reihen usw., Beziehungen, auf die hier nicht eingegangen werden kann.

Über einige neuere Gleichungen von R. WINTGEN und G. WIEGNER zur Darstellung des mittleren Brechungskoeffizienten kolloider Systeme aus den Brechungswerten ihrer Komponenten vgl. den übernächsten Abschnitt 6.

5. Mischungsformeln bei Molekulardispersionen

In bezug auf den Wert des mittleren Brechungskoeffizienten verhalten sich Molekulardispersionen, speziell Gas- und Flüssigkeitsgemische bekanntlich vielfach derart, daß die Brechung des Mischkörpers nach der algebraischen Mischungsregel aus den Brechungswerten der Komponenten berechnet werden kann. Sind n_1 und n_2 die Brechungskoeffizienten der zwei Bestandteile, p_1 und p_2 ihre Gewichtsteile und P das Gesamtgewicht ihrer Mischung, so ergibt sich der mittlere Brechungskoeffizient in erster Annäherung als

$$N = \frac{n_1 p_1 + n_2 p_2}{P}$$

¹⁾ Die Formel in obiger Gestalt findet sich nicht in den Wienerschen Abhandlungen, doch ergibt sie sich beim Auflösen der in obiger Tabelle gegebenen Wienerschen Formel nach ε_m . Aus der allgemeinen Mischungsgleichung folgt übrigens

$$N = \sqrt{\frac{(n_1^2 n_2^2) + u(\delta_1 n_2^2 + \delta_2 n_1^2)}{u + \delta_1 n_2^2 + \delta_2 n_1^2}},$$

worin u der Formkoeffizient ist

²⁾ E. FICKER, Ann. d. Physik 81, 365, 1910

Diese Biot-Aragosche Mischungsformel gilt ziemlich gut für Gasgemische¹⁾, schon weniger auch für Flüssigkeitsgemische²⁾ und für Lösungen fester Stoffe in Flüssigkeiten. Es scheint, als wenn in Gasgemischen die Formel darum am weitesten gilt, weil hier vermutlich die hochstdispersen Mischkörper vorliegen. Dies ist theoretisch von besonderem Interesse, weil dies vollkommen additive Verhalten offenbar dem Grenzfall entspricht, den ein disperses System in bezug auf seinen mittleren Brechungskoeffizienten erreichen kann. Die elektromagnetischen Vorgänge, welche bei der Lichtbrechung eintreten und die je nach der Beschaffenheit des Komponenten variieren, finden also hier bei den einzelnen Teilchen des Systems völlig unabhängig voneinander statt — Eine systematische Prüfung der Biot-Aragoschen Mischungsformel mit Hinblick auf eine event. Verknüpfung des Betrags der Abweichung mit der Molekulargröße etc. scheint bisher nicht vorgenommen worden zu sein.

Wohl aber ist in eingehendster und mannigfaltigster Weise die Beziehung des Brechungswertes mit der Dichte der betreffenden Stoffe geprüft worden, derart, daß alle heute in größerem Umfang benutzten Mischungsformeln diesen Faktor enthalten. Es geht diese Tatsache bekanntlich zurück auf Newton und Laplace, die auf Grund der Emissionstheorie zu dem Schluß gelangten, daß das Quadrat des Brechungskoeffizienten minus 1 direkt proportional der Dichte war. Für den mittleren Brechungskoeffizienten von Mischkörpern wurde sich dann ergeben

$$P \frac{N^2 - 1}{D} = p_1 \frac{n_1 - 1}{d_1} + p_2 \frac{n_2 - 1}{d_2}$$

¹⁾ Der Brechungskoeffizient der Luft z. B. ergibt sich aus dem ihrer Bestandteile zu $\frac{1 \times 1.000272 + 4 \times 1.000300}{5} = 1.000294$, d. i. zu demselben Wert wie dem bei der Beobachtung gefundenen.

²⁾ Z. B. ergibt sich für eine Mischung von 22 Gewichtsteilen Äthylalkohol + 88 Gewichtsteilen Amylalkohol nach der einfachen Mischungsformel $N = 1.3963$, während die direkte Beobachtung (H. Landolt, Pogg. Ann. 123, 595, 1864) den Wert 1.3961 zeigt — Näheres über den Geltungsbereich dieser und der folgenden Formeln siehe z. B. Wilh. Ostwald, Lehrb. 2. Aufl. 1, 407 ff., ferner D. O. Chwolson, Lehrb. II, S. 393 usw.

worin P das Gesamtgewicht der Mischung, D ihre Dichte, N der mittlere Brechungskoeffizient, p_1, p_2 die Gewichte der Bestandteile, n_1, n_2 ihre Brechungskoeffizienten und d_1, d_2 ihre Dichten darstellen. Da diese Formel schlecht mit der Erfahrung übereinstimmt, wurden in der Folge verschiedene andere vorgeschlagen, z. B.

$$P \frac{N-1}{D} = p_1 \frac{n_1-1}{d_1} + p_2 \frac{n_2-1}{d_2} \quad (\text{Dale und Gladstone})$$

$$P \frac{N^2-1}{N^2+2} \frac{1}{D} = p_1 \frac{n_1^2-1}{n_1^2+2} \frac{1}{d_1} + p_2 \frac{n_2^2-1}{n_2^2+2} \frac{1}{d_2} \quad (\text{Lorenz—Loirentz})$$

Man bezeichnet dabei die für beliebige Konzentrationen sich ergebenden Ausdrücke $\frac{N-1}{D}$, $\frac{N^2-1}{N^2+2} \frac{1}{D}$ usw. als „spezifische Refraktionen“ $= R$ der betreffenden Mischkörper.

Alle diese Formeln bewahrten sich nur inmäßigem Umfang. Eine weitere Entwicklung fanden sie zunächst durch E. Ketteler, der statt des konstanten Wertes 2 im Nenner der Lorenz—Lorentz'schen Formel eine Variable x setzte und endlich durch O. Wiener (1 c), der zeigte, daß sowohl die Newton'sche als auch die Lorenz—Lorentz'sche Formel sich als Einzelfälle seiner allgemeinen Gleichungen darstellen lassen. Die Wienersche Formzahl u entspricht dabei mathematisch der Kettelerschen Größe x . Eine umfassendere Prüfung der Wienerschen Theorie speziell für die Berechnung des mittleren Brechungskoeffizienten von molekularen Mischungen liegt indessen noch nicht vor.

Allgemein kann man nun aber mit Wilh. Ostwald¹⁾ fragen, ob die Beziehung des Brechungskoeffizienten gerade und vorzugsweise mit der Dichte der betreffenden Stoffe tatsächlich so besonders geeignet ist, den Brechungskoeffizienten zu charakterisieren. Man könnte z. B. die Funktion Brechungskoeffizient—Wellenlänge (Dispersion) oder auch die Brechungskoeffizient—Temperatur von vornherein als durchaus nicht weniger wichtig oder kennzeichnend ansehen.

¹⁾ Wilh. Ostwald, Lehrb. 2. Aufl. I, S. 423.

Speziell aber erscheint für die Berechnung des mittleren Brechungskoeffizienten in Mischkörpern oder Dispersoiden die Hereinbeziehung der Dichte der Bestandteile zunächst als eine unnötige neue Komplikation. In der Tat geht nun auch die Wienersche Theorie, wie aus obigen Formeln ersichtlich, von Volumverhältnissen aus, und ergibt erst bei speziellen Bedingungen die Gleichungen, in welchen die Dichte auftritt. Dies ist unzweifelhaft eine ganz wesentliche Neuerung in der bisherigen Theorie des Brechungsvermögens von Mischkörpern.

Es wird im folgenden Paragraphen gezeigt werden, daß in gewissen Fällen von nicht molekulardispersen Systemen einerseits die spezielle Lorenz—Lorentzsche Dichtefunktion und die ihr entsprechende Mischungsregel, andererseits aber auch die einfache Biot-Aragosche Mischungsgleichung in erster Annäherung gilt. Der letztere Fall erscheint für die allgemeine Dispersoidchemie ungleich interessanter und wichtiger.

**6 Gleichungen von
R Wintgen und G.
Wiegner**

In neuerer Zeit haben nun R Wintgen¹⁾ und G Wiegner²⁾ Gleichungen für den mittleren Brechungskoeffizienten insbesondere kolloider Mischkörper aufgestellt. Beide Forscher gehen von Betrachtungen aus, wie sie für das Verhalten maximal disper, also molekularer Mischkörper im vorangehenden Abschnitt gegeben wurden und extrapolieren also von dieser Seite aus auf das Verhalten grober disperer Systeme. R Wintgen betrachtet die Zeit, die ein Lichtstrahl zum Durchlaufen eines kolloiden Systems braucht, als gleich der Summe der Zeiten, die zum Durchlaufen der einzelnen Komponenten (disperse Phase + Dispersionsmittel) gebraucht wird. Die Zeit, die der Lichtstrahl speziell zum Durchlaufen der dispersen Phase braucht, wird proportional seinem Wege, die Weglänge ihrerseits aber proportional dem gesamten Volum der dispersen Phase gesetzt. Sind T_D , T_S und T_W die Zeiten, welche das Licht braucht, um das ganze disperse System, die disperse Phase und das Dispersionsmittel zu durchlaufen, so ist also zunächst

$$T_D = T_S + T_W \quad (a)$$

¹⁾ R Wintgen, Koll. Beih. 7, 251, 1915

²⁾ G Wiegner, Koll.-Zeitschr. 20, 7, 1917

Sind weiterhin

N_D , N_S und N_W die entsprechenden Brechungskoeffizienten,
 V_D , V_S und V_W die entsprechenden spezifischen Volumina (die
 reziproken Dichten),

P_g der Gewichts-Prozentgehalt (g in 100 g),

P_V der Volum-Prozentgehalt (g in 100 ccm),

so ergibt sich

$$T_S = K_S P_g V_S N_S \quad (b)$$

$$T_W = K_W (100 - P_g) V_W N_W \quad (c)$$

$$T_D = K_D 100 V_g N_D \quad (d)$$

beziehungsweise nach Einsetzen von (b), (c) und (d) in (a)

$$N_D V_D = \frac{K_W}{K_D} N_W V_W + P_g \frac{K_S N_S V_S - K_W N_W V_W}{100 K_D} \quad (e)$$

Für ein gegebenes Kolloid variierender Konzentration vereinfacht sich die Gleichung in

$$N_D V_D = K_1 + K_2 P_g \quad (1)$$

in Worten: Das Produkt aus Brechungskoeffizienten des kolloiden Systems und seinem spezifischen Volum ist eine lineare Funktion des Gewichts-Prozentgehaltes

Noch einfacher wird die Beziehung, wenn man von vornherein die Konzentration in Volumprozenten ausdrückt. Man erhält

$$N_D = K_3 + K_4 P_V \quad (2)$$

der Brechungskoeffizient des Mischkörpers ist also eine lineare Funktion des Volum-Prozentgehaltes

G. Wiegner erhebt einige Einwände gegen diese Betrachtungsweise, die speziell den in der dispersen Phase zurückgelegten Lichtweg als direkt proportional dem Gesamtvolum der dispersen Phase ansieht. Er vermutet eine verwickeltere Funktion. Seinerseits geht er von der Voraussetzung aus, daß das Brechungsvermögen mehr von der Beschaffenheit des Moleküls als von seiner Anordnung z. B. zu größeren kolloiden Komplexen bestimmt wird. Auch seinerseits nimmt er, anschließend an das Verhalten molekulardisperser Lösungen, eine additive Mischungsregel an. Ferner wird vorausgesetzt, daß die konsumptive Absorption der dispersen Phase und ebenfalls ihre seitliche Strahlung zu vernachlässigen ist. Die Gleichungen gelten also nicht für Metallsole und strengge-

nommen eigentlich auch nicht für Sole mit intensiver spezifischer Absorption, also von Farbstoffcharakter

Unter Beibehaltung der voranstehenden Bezeichnungen erhält G Wiegner für die beiden Fälle (Gewichts- resp. Volum-Prozent) die Gleichungen

$$N_D \cdot V_D = N_W V_W + \frac{P_g}{100} (N_s V_s - N_W V_W) \quad (3)$$

$$N_D = N_W + \frac{P_v}{100} (N_s - N_W) \quad (4)$$

Nun ist in vielen Fällen der Brechungskoeffizient der dispersen Phase nicht direkt meßbar. Wohl aber kann man ihn aus der Dichte berechnen unter Benutzung irgendeiner der im vorangehenden Abschnitt angeführten Beziehungen zwischen Dichte und Brechung, z. B. aus den verschiedenen Ausdrücken für die spezifische Refraktion R . Folgende Tabelle 62 nach G Wiegner zeigt das Verfahren, wobei Messungen von R Wintgen (s. w. u.) zugrunde liegen.

Tab. 62

Brechungskoeffizient der dispersen Phase, extrapoliert aus der spezif. Refraktion des Mischkörpers, nach G Wiegner

| | $R = \frac{N-1}{D}$ | $R' = \frac{N^2-1}{N^2+2} \frac{1}{D}$ | D beobachtet für die dis- persen Phase | N berechnet | |
|----------------|---------------------|--|--|-------------|--------|
| | Mittelwert | Mittelwert | | aus R | aus R' |
| Arsentrisulfid | 0.407 | 0.237 | 3.2231 | 2.312 | 3.272 |
| Eisenhydroxyd | 0.317 | 0.187 | 2.8389 | 1.900 | 2.060 |

Man erkennt, daß je nach dem benutzten Ausdruck für die spezifische Refraktion sich erheblich verschiedene Werte für den Brechungskoeffizienten der dispersen Phase ergeben, besonders im Falle des schon sehr intensiv absorbierenden Arsentrisulfids, so daß diese Extrapolation ziemlich unsicher erscheint.

Auch die Wiegnerschen Gleichungen stellen also, ähnlich denen von Wintgen, lineare Funktionen des Brechungskoeffizienten dar. In beiden Betrachtungen wird zunächst die

Rolle des Dispersitätsgrades nicht mit berücksichtigt. Wie die Ausführungen der vorangehenden Abschnitte zeigen, ist ein solcher Einfluß freilich auch nur dann zu erwarten, wenn es sich um Systeme mit ausgesprochener spezifischer Absorption und entsprechender Variation der optischen Konstanten mit der Schichtdicke handelt. Man wird also speziell bei Metallsolen und Farbstoffsolen Einflüsse des Dispersitätsgrades auf den mittleren Brechungskoeffizienten erwarten können.

Über die Brauchbarkeit obiger Gleichungen zur rechnerischen Darstellung der Abhängigkeit des Brechungskoeffizienten kolloider Lösungen von ihrem Gehalte vgl. w. u. § 25, Abschn. 4.

7 Allgemeines über Dispersion in Dispersoiden.

Unter optischer Dispersion versteht man bekanntlich die Variation des Brechungsindex mit der Wellenlänge des zur Brechung kommenden Lichtes. Im allgemeinen nimmt dabei der Brechungskoeffizient zu mit abnehmender Wellenlänge, so daß die Brechung im Violett am größten, im Rot am kleinsten ist. Die Differenz zwischen der größten und der kleinsten Ablenkung je nach der Wellenlänge ist von Stoff zu Stoff verschieden usw.

Die Dispersion in Dispersoiden muß sich nun zusammensetzen aus den einzelnen Dispersionskurven von disperser Phase und Dispersionsmittel. In welcher Weise die mittlere Dispersionskurve eines Dispersoids abgeleitet werden kann aus den Dispersionsfunktionen der Einzelphasen, ist ein auch für die einfachsten Fälle noch völlig unentschiedenes Problem. Es ist dies nicht verwunderlich, wenn man berücksichtigt, daß selbst die mathematische Fassung der einzelnen Dispersionskurven, z. B. der Gase, noch nicht in allgemeiner und endgültig anerkannter Form gefunden worden ist¹⁾. Allgemein läßt sich also vorläufig gar nichts über quantitative Beziehungen zwischen der mittleren Dispersion eines Mischkörpers und der seiner Bestandteile aussagen.

¹⁾ A. Pflüger sagt über die Dispersionstheorien: „Die Zahl der Theorien ist Legion.“ Wir können aber die Bemerkung nicht unter-

Dagegen erscheinen phänomenologisch zwei besondere Fälle von Dispersion in dispersen Systemen von vornherein besonders interessant. Der eine Fall wird dargestellt durch Systeme, in denen disperse Phase und Dispersionsmittel sehr ähnlich verlaufende und dabei sich schneidende Dispersionskurven haben. Dann ergibt sich, daß ein Teil des gemischten Lichtes ohne Brechung durch das System hindurchgeht, während der andere komplementäre Teil seitlich gebrochen resp. auch reflektiert wird. Unter derartigen Verhältnissen müssen in a W. Farbenercheinungen nur infolge der speziellen Beschaffenheit der Brechungsverhältnisse auftreten. In der Tat sind von C. Christiansen zuerst solche Phänomene beobachtet worden, und sie wurden in § 20 als „Brechungsfarben“ eingehender geschildert.

Eine zweite besondere Gruppe von Dispersionserscheinungen kann man bei Metalldispersoiden resp. überhaupt bei intensiv gefärbten Dispersoiden z. B. auch bei Farbstoff-solen erwarten. Bekanntlich zeigen diese Stoffe (auch in nicht dispersem Zustande) die Erscheinung der anomalen Dispersion, der Wert des Brechungsindex nimmt nicht stetig ab mit zunehmender Wellenlänge, sondern steigt z. B. plötzlich in einem gewissen langwelligeren Spektralbezirk¹⁾, um dann wieder abzufallen. Nach den Untersuchungen von A. Kundt u. a. wissen wir, daß dieses Spektralgebiet anomaler Dispersion gerade auch dasjenige ist, in dem die stärkste Absorption des Lichtes stattfindet, und daß ganz allgemein die Stärke der Anomalie der Dispersion zuzunehmen pflegt mit wachsendem Absorptionsvermögen, d. h. allgemein mit der Intensität der färbenden Kraft. Die theoretische Metall-optik trägt diesen engen Beziehungen zwischen Brechung und Absorption dadurch Rechnung, daß sie in ihren Formeln statt mit dem gewöhnlichen Brechungsindex mit dem sogenannten „komplexen“ Wert desselben rechnet, indem sie

$$n' = n (1 - i\chi)$$

drücken, daß die auf eine klare und verständliche Darstellung verwendete Sorgfalt bei vielen Autoren leider nur im umgekehrten Verhältnis zu der Zahl und Länge der Abhandlungen steht. Ihr Studium ist aus diesem Grunde recht mühsam und unerfreulich“ (Kaysers Handb. d. Spektroskopie IV, S. 268, 1908).

¹⁾ Näheres über anomale Dispersion siehe die Lehrbücher

setzt, worin χ der „Extinktionsindex“ des betreffenden stark absorbierenden Stoffes ist. Wegen weiterer Einzelheiten muß auf die Lehrbücher der Metallpolitik hingewiesen werden¹⁾, vgl. auch § 18 und 23.

Die Frage ist nun offenbar von großem Interesse, ob auch in Dispersoiden, deren disperse Phase aus einem Stoff mit anomaler Dispersion besteht, die letztere Erscheinung fortbesteht und in welcher Weise sie durch das Dispersionsmittel, ferner vielleicht aber auch durch den Dispersitätsgrad etc. modifiziert wird. Wie sich aus dem folgenden Paragraphen ergeben wird, ist zur Zeit das experimentelle Material zur Diskussion dieser Frage noch sehr geringfügig.

§ Zur Methodik der Refraktionsbestimmungen.

Die numerische Bestimmung des Brechungsindex und der Dispersion kann auf außerordentlich vielfache Weise vorgenommen werden. Zunächst kommen für kolloide Systeme die einfacheren direkten Bestimmungen der Ablenkungswinkel z. B. in Glashohlprismen, aber auch in prismenformigen Gelstücken (z. B. Kieselgel- oder Gelatineprismen) in Betracht. Für die weitest- aus häufigsten Fälle flüssiger Kolloide sind die bekannten verschiedenen Refraktometer, insbesondere die Eintauchrefraktometer nach C. Pulfrich etc. viel verwendet worden, namentlich auch für angewandte und technische Zwecke, wie für Harnanalysen (Eiweißbestimmung), Milch- und Gerbstoffanalyse etc. Eine ausführliche Beschreibung und Zusammenstellung solcher Apparate und Methoden findet sich in dem „Refraktometrischen Hilfsbuch“ von W. Roth und F. Eisenlohr, Leipzig 1911, vgl. auch Wilh. Ostwald-Luther-Drucker, Hand- und Hilfsbuch, 3. Aufl., Leipzig 1911, Kap. Lichtbrechung, daselbst die Einzelheiten.

Von besonderer Bedeutung auch für die Refraktometrie der Kolloide ist nun ein neuer Apparat von F. Lowe²⁾, das

¹⁾ Siehe z. B. A. Pflüger, Kaysers Handb. d. Spektroskop. IV, 268 ff. 1908, daselbst reichliche Literatur.

²⁾ F. Lowe, Z. f. Instrumentenkunde 80, 321 (1910), Koll.-Zeitschr. 11, 226 (1912). Ferner R. Marc, Chem. Ztg. 36, 537 (1912), Koll.-Zeitschr. 11, 195 (1912).

sog Interferometer, darum, weil seine Empfindlichkeit bis ca 60mal größer ist als diejenige z B des bekannten Pulfrich'schen Eintauchrefraktometers. Das Prinzip des Apparates beruht auf der Wanderung von Interferenzstreifen, die durch eine Fraunhofersche Beugungserscheinung in einem Fernrohr hervorgerufen werden, und die schon bei minimaler Änderung der Brechungskoeffizienten eine deutliche Lageveränderung zeigen. Verglichen wird die Lage der Interferenzstreifen in der Versuchsflüssigkeit mit der Lage dieser Streifen in reinem Wasser. Eine nähere Beschreibung des natürlich auch für nichtkolloide Systeme verwendbaren Apparates würde hier zu weit führen. Es sei nur hervorgehoben, daß seine Brauchbarkeit für die Bestimmung der Lichtbrechung speziell in Kolloiden durch besondere Untersuchungen von R. Marc (siehe letzte Anmerkung sowie den nächsten Paragraphen) dargetan worden ist. Für künftige Untersuchungen ist dieser Apparat also besonders zu empfehlen. Über die möglicherweise nicht immer zweckmäßige Verwendung des Pulfrich-Refraktometers speziell bei der Untersuchung groberer Dispersoide vgl. die Anmerkung auf übernächster Seite.

§ 25 Spezielles über Brechung und Dispersion in Kolloiden.

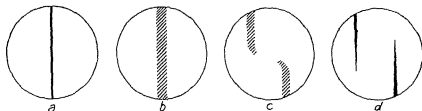
1 Brechung und Dispersion in groben Suspensionen, „Pulverrefraktion“

Von C. Christiansen¹⁾ sind an durch mechanische Zeittrümmerung erhaltenen Pulvern von Glas, NaCl usw. einige sehr interessante, schon oben erwähnte Brechungsphänomene beobachtet worden. Nimmt man z. B. ein Pulver von Spiegelglas mit dem Brechungsindex 1,52, so kann man aus einem Gemisch von Benzol ($n = 1,5$) und Schwefelkohlenstoff ($n = 1,6$) ein Dispersionsmittel herstellen, das denselben Brechungsindex (1,52) besitzt wie die disperse Phase, das Glaspulver. Nimmt man die Mischung sukzessiv vor, so erscheint das System zu-

¹⁾ C. Christiansen, Ann. d. Physik 28, 298 (1884), 24, 439 (1885).

nächst weiß, es zeigt die bekannte Brechungs- und Reflexions-
trübung und ergibt keinen definierten mittleren Brechungs-
index. Ist man in der Nahe der Übereinstimmung der Bre-
chungsindices, so verblaßt die Trübung und es treten Far-
ben auf. Auf die Gründe ihres Entstehens ist in § 20
nahe eingegangen worden, von besonderer Bedeutung hier
ist nur der Umstand, daß diese „Brechungsfarben“ bei be-
stimmten hohen Dispersitätswerten der Pulver, den hoch-
sten, die sich durch mechanische Zertrümmerung und Schlam-
mung herstellen ließen, weniger ausgesprochen werden. „Bei
den feinsten durch Schlammen zu erhaltenden Pulvern geht
(schließlich) ein breiter Lichtstreif hindurch, und man kann die

Fig 125



Zerkleinerung so weit treiben, daß fast das ganze Spektrum
durch eine Dicke von mehreren Millimetern gehen kann. Das
Licht geht dann durch diese Mischung wie durch einen
optisch homogenen Körper, man erkennt z. B. die Fraun-
hoferschen Linien deutlich — — Es muß dies als eine neue
Eigenschaft des Lichtes betrachtet werden, und ich sehe darin
einen Beweis dafür, daß Mischungen von feinen Pulvern und
Flüssigkeiten sich unter Umständen wie Mischungen von Was-
ser und Alkohol verhalten, daß somit das Brechungsverhält-
nis der Mischung von dem der Bestandteile verschieden ist“
(C. Christiansen, 1 c). Es ist dies der Schluß, zu dem auch
die theoretischen Ausführungen des vorangehenden Paragra-
phen gelangten.

Von einigem Interesse sind nun die Erscheinungen, die
man beobachtet, falls man den mittleren Brechungsindex sol-
cher Systeme experimentell zu bestimmen sucht. Bringt man
eine solche Mischung von Glas oder NaCl und Schwefelkohlen-
stoff-Benzol in eine Hohlprisma, stellt letzteres auf den Tisch

eines Spektroskops, bringt eine Na-Flamme vor den Collimatorspalt und schüttelt vor der Beobachtung die Mischung um, so erkennt man bei genügender Feinheit des Pulvers¹⁾ das Collimatorbild der Flamme als deutliche scharfe Linie (Fig 125a) Diese Mischung verhält sich also „wie ein optisch homogener“ Körper Das Pulver sinkt nun allmählich zu Boden und es entstehen horizontale Schichten verschiedener Zusammensetzung, resp verschiedener Konzentration an disperser Phase Dies äußert sich im Collimatorbild durch eine Verbreiterung und ein Unscharfwerden des Lichtstreifens (Fig 125b) Nach einigen Minuten hat sich das Pulver unten gesammelt, die obere Hälfte des Hohlprismas enthält reines Dispersionsmittel und ist völlig klar, die untere enthält das stark konzentrierte Dispersoid (event mit Brechungsfarben) Im Spektroskop hat sich hierbei der breite, diffuse Streif, vermutlich über ein Stadium von der Art des in Fig 125c angedeuteten²⁾ geteilt in zwei kleinere, die sich nur teilweise über das Gesichtsfeld erstrecken (Fig 125d), die untere, allmählich nach oben auslaufende Linie entspricht dem Brechungswerte des konzentrierten Dispersoids, die obere Linie dem des Dispersionsmittels³⁾

¹⁾ C Christiansen gibt z B die Teilchengrößen 10—30 μ an.

²⁾ C Christiansen gibt gleich nach Stadium b das Stadium d an

³⁾ Von M Le Blanc (Z f physik Chem 10, 433, 1892, siehe auch H Ambronn und M Le Blanc *ibid* 22, 121, 1897) ist dieser Christiansensche Versuch mit negativem Erfolg wiederholt worden. Der Grund hierfür liegt vermutlich in den wesentlich verschiedenen Beobachtungsmethoden Statt der oben beschriebenen direkten Beobachtung der Ablenkung im Hohlprisma wurde von M Le Blanc das auf Bestimmung der Totalreflexion beruhende Pulfrichsche Refraktometer (siehe Hand- und Hilfsbuch f physik-chem Messungen, 3 Aufl Leipzig 1910, S 340) angewandt Nun kommt aber für die letztere Methode zur Bestimmung der Brechungskoeffizienten nur die äußerste Oberflächenschicht des zu untersuchenden Systems, die unmittelbar an das Vollprisma angrenzt, in Betracht, wie H Ambronn und M Le Blanc (l c S 127, gelegentlich der Brechungserscheinungen an Mischkristallen (siehe Abschn 3) selbst sagen „da der Brechungskoeffizient durch Totalreflexion bestimmt ist, kommt für diesen nur die Zusammensetzung der oberen Schicht in Betracht“ — Bei der Untersuchung von Pulvern berühren aber zweifellos die Pulverstückchen das den Boden bildende Glasprisma (wennschon vermutlich eine äußerst dünne Benetzungsschicht des Dispersionsmittels

Es ergibt sich aus dieser Schilderung, daß in der Tat relativ grob disperse Systeme unter bestimmten Umständen, speziell bei nur kleiner Differenz zwischen den Brechungswerten von disperser Phase und Dispersionsmittel einen definierten einheitlichen mittleren Brechungsindex ergeben, der z. B. mit der einfachen Christiansenschen Anordnung gemessen werden kann. C. Christiansen nennt diese Erscheinung „Pulverrefraktion“. Von besonderer Wichtigkeit ist nun aber, daß nach diesem Autor der mittlere Breungskoeffizient N sich berechnen läßt nach der einfachen additiven Formel von Arago-Biot. Ist v_1 das Pulvervolum, v_2 das des Dispersionsmittels, $v_1 + v_2$ das der Mischung, und n_1 , n_2 und N die entsprechenden Breungskoeffizienten, so findet C. Christiansen die Gleichung

$$N = \frac{v_1 n_1 + v_2 n_2}{v_1 + v_2}$$

noch vorhanden ist). Praktisch bedeutet dies, daß der in § 24, Abschn. 2 und Fig. 123 und 124 B vorgesehene Fall hier eintritt, derart, daß bei dieser Versuchsanordnung nicht mehr von einem gemeinsamen mittleren Breungskoeffizienten des ganzen Systems, sondern nur von einem solchen der Reflexion nötigen Oberflächenschicht gesprochen werden kann. Damit aber eine derartige Oberflächenschicht als optisch „homogen“ erscheinen, d. h. hier einen gemeinsamen mittleren Brechungsindex erlangen kann, wäre es notwendig, daß die Teilchen kleiner sind als die Dicke dieser in § 24, Abschn. 3 besprochenen kritischen Oberflächenschicht. Da dies bei den von Le Blanc verwandten, relativ grob dispersen Pulvern sicher nicht zutrifft, so wurde sich hierdurch das Mißlingen des Christiansenschen Versuches erklären lassen. Gleichzeitig ergibt sich hieraus umgekehrt die theoretische Berechtigung der Le Blancschen Methode zur Bestimmung des Brechungsindex von Pulvern selbst, d. h. des Einzelwertes der Brechung der dispersen Phase allein mit Hilfe des Pulfrich-Refraktometers, deren praktische d. h. experimentelle Gültigkeit ja durch die Le Blancschen Untersuchungen unzweifelhaft erwiesen worden ist. In betreff spezieller optischer Erscheinungen, die auch im Pulfrichschen Apparat besonders bei der Beobachtung grob suspensoider Systeme eintreten, vergl. die cit. Abhandlung. Es wäre interessant, die Variation letzterer Erscheinungen bei variiertem Dispersitätsgrade mit Einschluß des kolloiden Gebietes zu verfolgen. Endlich sei hervorzuheben, daß sich das Pulfrichsche Refraktometer gemäß den Le Blancschen Resultaten und voranstehenden Ausführungen nicht zur Bestimmung der Gesamtbrechung von grob dispersen Systemen eignet, wahrscheinlich auch nicht bei Verwendung von leicht ausfallenden Kolloiden usw.

ziemlich weitgehend anwendbar. Zur Prüfung verfuhr er auf etwas indirektem Wege folgendermaßen. Ändert man die Zusammensetzung des Dispersionsmittels (Benzol + Schwefelkohlenstoff) ein wenig, so gilt offenbar folgende Gleichung

$$N_1 = \frac{v_1 n_1 + v_2 n'_2}{v_1 + v_2}$$

und für den Brechungskoeffizienten n_1 der dispersen Phase¹⁾ erhält man

$$n_1 = \frac{N + N'}{2} - \frac{N - N'}{2} \frac{n_2 + n'_2 - N - N'}{n_2 - n'_2 - N + N'}$$

C Christiansen bestimmte nun zunächst den Brechungsindex eines Crownglasprismas, zerpulverte es und untersuchte dann die Pulverrefraktion in Benzol—Schwefelkohlenwasserstoff von annähernd gleicher Brechung. Zunächst wählte er hierbei ein solches Mischungsverhältnis von Benzol—Schwefelkohlenstoff, daß der durchgehende Lichtanteil des bichromatischen Systems ungefähr von der Farbe war, die der Fraunhoferschen C-Linie entspricht. Es erfolgte nun die Bestimmung von n_2 und N_1 entsprechend den zwei Lichtlinien in Fig. 125 d. Hierauf wurde ein wenig Benzol oder Schwefelkohlenstoff zugesetzt und die Messungen wiederholt, um die Werte n'_2 und N' zu erhalten. In folgender Tabelle sind nun die erhaltenen Werte wiedergegeben, desgleichen eine analoge Versuchsreihe mit NaCl. Die beiden Spalten am weitesten rechts zeigen die gute Übereinstimmung zwischen Beobachtung und Rechnung. Es folgt aus ihr umgekehrt also auch die Gültigkeit der einfachen Mischungsregel für diese interessanten grob dispersen Systeme, in denen die Brechungsindices zwischen disperser Phase und Dispersionsmittel also nur minimal resp. nur für einzelne Wellenlängen von Null verschieden sind.

Bezüglich einer andern, aber ungenaueren Methode zur Bestimmung der Pulverrefraktion, die auf der Einstellung des Sy-

¹⁾ Es wäre für den vorliegenden Zweck die Bestimmung des mittleren Brechungskoeffizienten N von Vorteil, wenn ein direkter Vergleich der Resultate von Beobachtung und Rechnung von N vorgenommen werden könnte. Hierzu wäre aber die Kenntnis von v_1 und v_2 erforderlich, Größen, die C Christiansen nicht bestimmt hat und die auch nicht ganz leicht genau meßbar sind.

stems auf sog „Übergangstarben“ und der Berechnung der zu diesen Farben gehörigen Brechungswerte mittels der Cauchy'schen Dispersionsformel beruht, vgl die zit Abhandlungen

Tab 63
Bestimmung der Pulverrefraktion nach
C Christiansen

Crownglas

| Qualität des Lichtes (Fraunhofer'sche Linie) | Erstes Dispersionsmittel n_d | Erstes Dispersionsmittel N | Zweites Dispersionsmittel n_d' | Zweites Dispersoid | | n_d aus Pulverrefraktion (Mittel aus beiden Versuchsreihen) | n_d direkt gemessen |
|---|--------------------------------|------------------------------|----------------------------------|--------------------|--------|--|-----------------------|
| | | | | N' | n_d | | |
| I C | 1 5295 | 1 5278 | 1 5242 | 1 5247 | 1 5254 | 1 5259 | 1 5284 |
| D | 1 5267 | 1 5276 | 1 5304 | 1 5296 | 1 5286 | 1 5287 | 1 5286 |
| F | 1 5376 | 1 5366 | 1 5317 | 1 5330 | 1 5351 | 1 5350 | 1 5351 |
| II C | 1 5247 | 1 5254 | 1 5325 | 1 5300 | 1 5264 | — | — |
| D | 1 5251 | 1 5267 | 1 5311 | 1 5301 | 1 5288 | — | — |
| F | 1 5320 | 1 5330 | 1 5381 | 1 5369 | 1 5348 | — | — |

NaCl

| | | | | | | | (nach Powell) | (nach Stefan) |
|---|--------|--------|--------|--------|--------|--------|---------------|---------------|
| C | 1 5393 | 1 5403 | 1 5421 | 1 5415 | 1 5411 | 1 5411 | 1 5415 | 1 5404 |
| D | 1 5460 | 1 5452 | 1 5437 | 1 5445 | 1 5448 | 1 5448 | 1 5448 | 1 5441 |
| F | 1 5545 | 1 5543 | 1 5529 | 1 5535 | 1 5541 | 1 5541 | 1 5541 | 1 5531 |

2 Brechung und Dispersion in festen Hydrogelen

Bei den festen natürlichen Gelen der Kieselsäure, dem Hydrophan und dem Tabaschir¹⁾ ist schon sehr frühzeitig nicht nur das Vorhandensein eines definierten Brechungswertes beobachtet, sondern auch seine Berechnung aus den Werten der Einzelphasen vorgenommen worden. Bereits D Brewster²⁾ bestimmte das Brechungsvermögen des Tabaschirs sowohl in trockenem als auch in mit Wasser, Buchen- oder Cassiaöl getränktem Zustande. Allgemein fand er, daß lufttrockner Tabaschir durch Befeuchten mit verschiedenen Flüssigkeiten ein stärkeres Brechungsvermögen erhielt als vorher in trockenem Zustande. C Chri-

¹⁾ Vergleiche hierzu S 51

²⁾ D Brewster, Philos Trans Roy Soc London 1819, 283, siehe auch C Christiansen l c 1885

stiansen (l c 1885) berechnete Brewsters Messungen nach der Mischungsformel und erhielt die folgenden Zahlen, wobei n den Brechungsindex des Dispersionsmittels, N den gefundenen, N' den berechneten mittleren Brechungskoeffizienten des dispersen Systems darstellt. Der Brechungsindex der Kieselsäure, der nach D Brewster gleich dem des Buchenols ist, wurde dabei $= 1.5$ angenommen.

Tab 64

Brechungsindex des Tabaschirs, gemessen von
D Brewster, berechnet von C Christiansen

| Dispersionsmittel | n | N | N' |
|-------------------|-------|-----------|------|
| Luft | 1.000 | 1.11—1.15 | 1.15 |
| Wasser | 1.333 | 1.401 | 1.38 |
| Buchenol | 1.500 | 1.500 | 1.50 |
| Cassiaöl | 1.641 | 1.642 | 1.60 |

Die Übereinstimmung ist befriedigend angesichts der großen experimentellen Fehler, abgesehen von der beobachteten Zahl für N bei Cassiaöl. C Christiansen prüfte letzteren Versuch nach und fand, daß sich D Brewster bestimmt geirrt haben muß, da die Ablenkung eines mit Cassiaöl getränkten Tabaschurprismas entschieden kleiner war als im reinen Öl allein, entsprechend also dem Resultat der Rechnung.

Ausführlichere Messungen liegen vor über das Brechungsvermögen des Hydropfans. Schon W Haidinger¹⁾ und E Reusch²⁾ fanden, daß analog dem Tabaschir auch der lufttrockne Hydrophan bei Befeuchtung mit verschiedenen Flüssigkeiten starker brechend wurde. So fand E Reusch für ein lufttrocknes Prisma den Wert 1.368, für dasselbe mit Wasser getränkt 1.443, mit Alkohol getränkt 1.451. Genauer untersucht wurde diese Erscheinung von C Christiansen (l c) und J Stscheglayew³⁾. Der letztere Forscher stellte zunächst fest, daß nur innerhalb bestimmter niedriger Brechungswerte

¹⁾ W Haidinger, Jahrb d k k geol Reichsanstalt Wien 8, 177 (1857)

²⁾ E Reusch, Poggend Ann 124, 431 (1865)

³⁾ J Stscheglayew, Wiedem Ann 64, 324 (1897), 65, 745 (1898)

des Dispersionsmittels die früher beobachtete Vermehrung der Brechung der Gels bei Befeuchtung eintritt, bei starker brechenden Flüssigkeiten, z. B. bei Methyljodid (1.743) ist das Brechungsvermögen des Dispersoids kleiner als das des reinen Dispersionsmittels. Dies entspricht offenbar vollkommen den Erwartungen, die man an das Verhalten eines tatsächlich „mittleren“ Brechungswertes in einem Dispersoid mit definiertem Brechungskoeffizient knüpfen kann. Durch direkte Untersuchung von Prismen, die aus Hydrophan geschliffen waren, fand er für den Fall, daß gar kein Unterschied in der Strahlenablenkung durch das Prisma, verglichen mit der Ablenkung im reinen Dispersionsmittel, erfolgte, den Wert 1.4564 — 1.4584 für die D-Linie, während C. Christiansen in ähnlicher Weise die Zahl 1.4647 bestimmte. Dieser Wert wurde also den Brechungskoeffizienten des reinen Hydrophans oder der dispersen Phase allein darstellen, während z. B. der Brechungswert des lufttrocknen Gels den eines Dispersoids SiO_2 -Luft repräsentieren würde.

Sowohl C. Christiansen als auch J. Stscheglayew fanden, daß das mittlere Brechungsvermögen des mit Luft oder Flüssigkeit getränkten Hydrophans sich nach der algebraischen Mischungsformel resp. einer speziellen Form derselben berechnen ließ. Statt des Wertes des Brechungskoeffizienten selbst kann man in der Biot-Aragoschen Formel nach dem Vorgang von H. Landolt ihre um 1 verminderten Werte setzen, so daß die Formel die Gestalt annimmt

$$N - 1 = \frac{p_1(n_1 - 1) + p_2(n_2 - 1)}{p_1 + p_2}$$

Statt der Gewichte p_1 und p_2 können auch die ihnen proportionalen Volumina v_1 und v_2 gesetzt werden. Weitere Einzelheiten der Berechnung vgl. die zit. Abhandlungen. Folgende Tabelle 65 enthält die wesentlichsten Versuche von J. Stscheglayew, die etwas eingehender und umfassender als die gleichartigen von C. Christiansen sind. Allgemein sei vorher noch betont, daß in diesen Systemen ein durchaus wohldefinierter mittlerer Brechungswert beobachtet wird. „Wie homogen diese Mischung ist, kann man daraus ersehen, daß das Spaltbild durch das getränkte Prisma ganz deutlich er-

Tab 65
Mittlerer Brechungskoeffizient des Hydrophans in verschiedenen Dispersionsmitteln
nach Stöckeglayew

| Hydrophan-Prisma I, $n_D = 1.4564$, Natrumlicht | | | | | | | |
|--|--------|--------|-----------------------------|--------|--------------------------|--------------------|--------|
| Dispersionsmittel | | | | | | | |
| Luft | Wasser | Azeton | 30% Benzol + 70% Alkohol | Benzol | Schwefel- kohlenstoff | Methylen- jodid | |
| N beobachtet | 1.2297 | 1.3961 | 1.4108 | 1.4308 | 1.4819 | 1.5409 | 1.5970 |
| N berechnet | 1.2318 | 1.3959 | 1.4102 | 1.4314 | 1.4810 | 1.5427 | 1.5977 |
| — | + 0021 | — 0002 | — 0006 | + 0006 | — 0009 | + 0018 | + 0007 |
| Prisma II, $n_D = 1.4584$, Natrumlicht | | | | | | | |
| Dispersionsmittel | | | | | | | |
| Luft | Wasser | Azeton | 30% Benzol + 70% Alkohol | Benzol | Schwefel- kohlenstoff | | |
| N beobachtet | 1.368 | 1.4344 | 1.4402 | 1.4482 | 1.4685 | 1.4906 | |
| N berechnet | 1.367 | 1.4334 | 1.4392 | 1.4478 | 1.4680 | 1.4931 | |
| Δ | — 0013 | — 0010 | — 0010 | — 0004 | — 0005 | — 0025 | |
| Reine Dispersionsmittel | | | | | | | |
| Luft | Wasser | Azeton | 30% Benzol + 70% Alkohol | Benzol | Schwefel- kohlenstoff | Methylen- jodid | |
| n | 1.0000 | 1.3334 | 1.3625 | 1.4055 | 1.5064 | 1.6319 | 1.7437 |

scheint, ohne durch Beugungserscheinungen stark entstellt zu werden“ (J. Stscheglayew, l. c. S. 327).

Der Wert n_H in Tab. 65 stellt den Brechungsindex des „reinen“ Hydrophans dar, gemessen durch den Brechungswert desjenigen Flüssigkeitsgemisches, in dem das Hydrophanprisma, eingetaucht in das reine Dispersionsmittel, gar keine Ablenkung des Lichtstrahls zeigt. Dieser Wert ist etwas größer bei dem zweiten Prisma, bei welchem auch die Übereinstimmung zwischen Rechnung und Beobachtung nicht so vorzüglich ist wie bei Prisma I. Die Tatsache, daß bei Prisma II alle Abweichungen negativ sind, deutet auf einen systematischen, vermutlich experimentellen Fehler hin.

Allgemein ergibt sich, daß in der Tat der Brechungsindex des mit Flüssigkeiten getränkten Hydrophans einen Mittelwert darstellt zwischen dem des „reinen“ Hydrophans und dem des betreffenden Dispersionsmittels. Zur bequemeren Prüfung dieser Tatsache sind in Tab. 65 unten noch die Brechungskoeffizienten der reinen Dispersionsmittel wiedergegeben worden. Diese Kieselsäuregele verhalten sich also in der Tat wie „homogene Mischungen“ zweier Flüssigkeiten.

Anhangsweise sei berichtet, daß nach C. Christiansen (l. c.) auch Asbest und Ziegenhaare ähnliche Brechungsverhältnisse zeigen, wobei allerdings auf die Doppelbrechung derartiger Systeme Rücksicht zu nehmen ist (vergl. den folgenden Paragraphen).

3. Brechung in Kristalldispersoiden

Es wurden sich hier in natürlichem Zusammenhang die Beobachtungen anschließen, die man über den mittleren Brechungskoeffizienten von Kristalldispersoiden gemacht hat. Unter letzteren sollen dabei Kristalle verstanden werden, die eine disperse Phase von anderer Zusammensetzung in sich enthalten, z. B. die molekulardispersen isomorphen Mischkristalle, ferner aber auch die Mischkristalle mit nicht isomorphen, molekular-, kolloid- und grobdispersen Einlagerungen, auf deren große Verbreitung und dispersoidchemische Zusammengehörigkeit erst in neuerer Zeit aufmerksam gemacht wurde. Von solchen „festen kolloiden Lösungen“¹⁾ und „festen kolloiden Mischkristallen“ (im Gegensatz zu den bisher fast allein betrachteten molekulardispersen reinsten Lösungen J. H. van't

¹⁾ Wo Ostwald, Koll.-Zeitschr. 1, 332 (1907), 1, 154 (1909), P. P. von Weimarn, *ibid.* 7, 35 (1910).

Hoffs) ist vielleicht das bekannteste Beispiel das blaue Steinsalz ($\text{Na} - \text{NaCl}$ -Kolloid), feiner die durch kolloide Metalloxyde gefärbten Edelsteine wie z. B. der Rubin (Chromoxyd als disperse Phase) usw. Indessen sind die bisherigen Ergebnisse nicht sehr ergiebig für den vorliegenden Zweck, die Erkenntnis des Einflusses einer dispersen Beschaffenheit variierenden Grades auf den mittleren Wert der Brechung des ganzen Kristalls, und zwar aus folgenden Gründen.

Zunächst liegen überhaupt nur relativ wenige systematische Messungen vor über das Verhalten des resp. der normalen Brechungsindices von Mischkristallen variierenden Dispersitätsgrades. „Wenn auch in zahlreichen isomorphen Mischungsreihen die kontinuierliche Änderung der optischen Eigenschaften mit dem Mischungsverhältnis erkannt ist, liegen doch nur wenige ernsthafte Versuche vor, jene Abhängigkeit quantitativ empirisch zu erfassen, und noch weniger Versuche, theoretisch die Eigenschaften der Mischungen aus denen der Endglieder und dem Mischungsverhältnis abzuleiten“ — sagt F. Becke¹⁾ bereits in bezug auf normale d. h. anscheinend molekulare Kristalldispersoide. Noch viel mehr gilt dies natürlich für nicht molekulare sondern z. B. kolloide Kristallsysteme, von deren Verbreitung wir z. Z. nicht mehr als Vermutungen besitzen. In der Tat ist das einzige nicht in bezug auf seine Brechung untersuchte nachweislich kolloide Kristalldispersoid das blaue Steinsalz, und unglücklicherweise fand gerade hier H. Dudenhausen²⁾ überhaupt keinen merklichen Unterschied der Brechung des Kolloids gegenüber dem reinen Dispersionsmittel, dem farblosen Steinsalz.

Sodann aber ist als besonders bemerkenswert hervorzuheben, daß gerade die nicht mehr molekular, sondern kolloid und grober dispersen Kristalle die verschiedenartigsten optischen Anomalien zeigen, so daß auch aus diesem Grunde die Untersuchung ihres Brechungsvermögens häufig sehr verwickelt und mehrdeutig wird. So zeigen z. B. oft Mischkristalle von regulär kristallisierenden Komponenten Doppelbrechung (Alaun, Blei- und Bariumnitrat), einachsige kristallisierende Komponenten geben zweiachsige Mischkristalle usw.³⁾ Näheres hierüber wird in den nächsten Paragraphen über Doppelbrechung mitgeteilt werden. Gleichzeitig sind es aber gerade diese anomalen Mischkristalle, die vielfach, wie besonders nachdrücklich schon von M. Frankenheim⁴⁾ hervorge-

¹⁾ F. Becke, Doellweis Handb. der Mineralchemie 2, 5 (1912)

²⁾ H. Dudenhausen, N. Jahrb. f. Mineral 1, 8 (1904)

³⁾ Siehe die Zusammenfassung bei R. Brauns, D. opt. Anomalien der Kristalle. Leipzig 1891, sowie den folgenden Paragraphen über Doppelbrechung.

⁴⁾ Siehe P. P. von Weimann, Koll. Zeitschr. 7, 35 (1910). In dieser Arbeit zeigt P. P. von Weimann, wie bereits 1860 M. Frankenheim nachdrücklich auf die häufige „Inhomogenität“ von Mischkristallen hingewiesen hat. Bei dem außerordentlichen Interesse, das diese Äußerungen eines noch keineswegs in seiner ganzen Bedeu-

hoben wurde, nicht molekular ineinander verteilt sind, sondern gleichzeitig häufig makro- und mikroskopische Strukturen, Trübungserscheinungen usw. erkennen lassen. Das bekannteste Beispiel sind die Alaune mit ihrem geschichteten Bau, „der gerade bei anomalen Kristallen sehr häufig ist“ (R. Brauns, I c). Aber auch bei dem bekannten Beispiel des Blei-Bariumnitrates (R. Brauns) sind „Inhomogenitäten“ sehr häufig, namentlich wenn in den Mischkristallen mehr als 10—20 % der einen Komponente, die als disperse Phase aufzufassen ist, vorhanden ist. „Kristalle, welche mehr Beimischung enthalten, sind immer sehr klein und zu optischen Untersuchungen nicht

tung anerkannten Forschers gerade für unsere modernen Anschauungen über diese Frage haben, seien einige Sätze Frankenheims hier wörtlich angeführt. „Man hält diese Verbindungen für molekular, d. h. die isomorphen Bestandteile, etwa Kalk und Magnesia, vertreten einander in ihren kohlensauren Verbindungen so, daß sich in jedem Teilchen des Kristalles in gleicher Weise, wie in jedem Teilchen einer gleichförmig gewordenen Salzlosung, beide Bestandteile vorfinden. — Allein dieser Ansicht steht — — die Tatsache entgegen, daß die Verbindungen von isomorphen Körpern niemals homogen sind, sondern immer den Charakter eines Gemenges tragen, dessen Bestandteile nicht unmeßbare Teilchen, sondern Körper von meißlichem Umfang sind. Weit entfernt in der Art der Mischung einer Auflösung oder auch nur einem Glase ähnlich zu sein, — — — verhalten sich — — — die aus isomorphen Körpern zusammengesetzten Kristalle ganz wie diejenigen, deren Bestandteile nicht isomorph sind. Dieses ist sogar der Fall bei den Kristallen des tesseralen Systems, die sich, was die Form betrifft, vollkommen ersetzen können. — — — Die Dicke der Schichten ist zuweilen dem bloßen Auge kenntlich, aber auch da, wo sie sich dem Mikroskop entziehen sollte, braucht sie noch lange nicht molekular zu sein. — — Es ist für Mineralien eine nur sehr wenige Ausnahme erleidende Regel, daß die kristallisierten Mischungen isomorpher Körper trübe oder ganz undurchsichtig werden, auch wenn ihre Bestandteile für sich ganz durchsichtig sind. Die kohlensauren Metalloxyde von den Formen des Kalkspats oder des Aragonits sind in reinem Zustande ganz durchsichtig. Aber von den in der Natur vorkommenden Verbindungen dieser Art sind es nur die reinsten Varietäten, alle andern sind mehr oder weniger undurchsichtig. Ganz übereinstimmende Resultate erlangt man bei den natürlichen schwefelsauren und phosphor- oder arseniksauren Salzen und bei den Silikaten in der Form der Augite und der Feldspate. — — — Ubrigens widerspricht der Ansicht, die ich hier von dem Zustande der isomorphen Verbindungen voraussetze, sogar die vollständigste Durchsichtigkeit nicht. — Tabaschir und einige hydrophane Silikate erlangen ungeachtet des großen Unterschiedes in den Brechungskraften der Kieselverbindung und des die Hohlräume ausfüllenden Stoffes einen hohen Grad von Durchsichtigkeit, und besaßen jene Kristalle auch die Durchsichtigkeit des Glases, so würde dieses nur ein Zeichen sein,

zu gebrauchen, weil sie durch viele Risse ganz trüb sind“ (R Brauns, I c 224) Daß es keineswegs stets nur „Risse“ zu sein brauchen, welche die optische Inhomogenität bewirken, geht u a schon aus der zit Arbeit von M Frankenheim hervor Ferner fanden H Ambronn und M Le Blanc¹⁾, daß eine quantitative Bestimmung des mittleren Brechungskoeffizienten bei den meisten Mischkristallen von Blei-Bariumsulfat gar nicht möglich war, eben wegen der zu großen Inhomogenität Sie erhielten in der Regel keinen „einheitlichen“ mittleren Brechungsweert, ganz entsprechend den Ausführungen von § 24, Abschn 3 über die mittlere Brechung grobdisperser Systeme, umgekehrt zeigten die Kristalle mit definiertem Brechungswert keine optische Anomalie mehr, so daß offenkundig ein enger Zusammenhang zwischen optischer Anomalie und „Inhomogenität“ der Mischkristalle besteht „Diese tritt nach unsrer Ansicht nur dann ein, wenn die Verteilung der Beimischung nicht überall ganz gleichmäßig ist“ (H Ambronn und M Le Blanc, I c 1897, 131), und ganz allgemein kommen diese Autoren zu dem Schluß „daß bei den allermeisten Untersuchungen, die bisher an Mischkristallen angestellt worden sind, sicherlich keine homogene Objekte benutzt worden sind“ (I c 130) Zu bemerken ist hierbei, daß damals weder das Ultramikroskop noch der Begriff der „festen“ kolloiden Lösungen bekannt waren²⁾ Aber auch in neueren Arbeiten wird auf diese bei

daß die Größe der Bestandteile, wie im Glase selbst, eine gewisse von der Differenz der Wellenlängen abhängige Größe nicht überschreite, wie auch die Unebenheiten der polierten Glasfläche, die ja niemand für molekular halten wird, die Regelmäßigkeit der Reflexion und Refraktion nur wenig beeinträchtigen, obgleich hier nicht der geringe Unterschied verwandter Körper, sondern der von Luft und Glas in Betracht kommt — Allein bei den isomorphen Beimischungen von einigem Belang kommt diese glasähnliche Durchsichtigkeit niemals vor — — usw — — —“ Die Zitate sind entnommen der Arbeit von P P von Weimann, die Originalabhandlung M Frankenheims steht Poggend Ann 111, S 1—60 (1860)

¹⁾ H Ambronn und M Le Blanc, Ber Sachs Ges Wiss 1894, 173, Z f physik Chem 22, 121 (1897), daselbst die Ertörung einiger Einwände

²⁾ Ein besonders bemerkenswerter Versuch bezog sich auf das Herauslösen des Bleinitrats aus dem Mischkristall durch eine gesättigte Bariumnitratlösung Es ergab sich dabei, daß das Bleinitrat herausgelöst werden konnte, ohne daß der Kristall zerfiel, ein Skelett regelmäßig angeordneter Bariumnitratteilchen von etwa 0 03 mm Seitenlänge verblieb Umgekehrt zerfiel der Kristall zu Mehl beim Versuch, das Bariumnitrat in analoger Weise herauszulösen Es geht hieraus eine verschiedene stereometrische Anordnung der zwei Komponenten hervor, und zwar bildet das Bleinitrat offenbar die zusammenhängende Phase oder das Dispersionsmittel, das Bariumnitrat die zerstreute oder disperse Phase

Mischkristallen außerordentlich häufige „Inhomogenität“ aufmerksan gemacht, z B bei Mischkristallen von NaCl und NaBr^1), so daß vermutlich kolloide und grober disperse Mischkristalle viel häufiger aufzutreten scheinen, als man bisher bei der vielfach stillschweigend oder „selbstverständlich“ gemachten Voraussetzung der molekulardispersen Beschaffenheit von Mischkristallen angenommen hat. Wegen des Auftretens dieser kristall-optischen Anomalien muß daher die nähere Besprechung der Brechung kolloider und grobdisperser Kristalle auf den nächsten Paragraphen (über Doppelbrechung) verschoben werden.

Es soll hiermit nicht etwa behauptet werden, daß alle Mischkristalle kolloid oder grobdispers sind, ein Schluß, der bestimmt irrtümlich wäre. Denn in andern Fällen ist sowohl ein einheitlicher mittlerer Brechungskoeffizient als auch das Zutreffen der Biot-Arago'schen Mischungsformel festgestellt worden. Dies gilt z B für die Sulfate von Magnesium, Nickel und Zink nach H. Dufet, obschon gerade die quantitative Prüfung auch vielfach Abweichungen von der Mischungsregel gezeigt hat²). Eine systematische Untersuchung der Abweichungen in Hinsicht auf eine etwa kolloide oder grobdisperse Struktur der Mischkristalle ist bisher noch nicht vorgenommen worden.

Auch bei den überaus interessanten Zeolithen und verwandten Kristallen, die mit großer Wahrscheinlichkeit einen submolekularen, d h einen kolloiden Aufbau der festen Grundsubstanz (des Dispersionsmittels) haben, und in denen wenigstens ein großer Teil ihres Wassers nach Art des Quellungswassers festgehalten wird, treten bei verschiedenen Wasserungsstadien die merkwürdigsten optischen Anomalien auf (F. Rinne)³). Da infolgedessen auch hier nicht von einem einfachen mittleren Brechungskoeffizienten gesprochen werden kann, und an eine Prüfung der Mischungsregel etwa wie beim Hydrophan wegen des Auftretens und der Variation der Doppelbrechung vorläufig nicht zu denken ist, so kann die Besprechung dieser interessanten Erscheinungen ebenfalls erst im nächsten Paragraphen (über Doppelbrechung in Kolloiden) erfolgen.

¹) Siehe E. Schobert, *Über Kristallisation von NaCl, NaBr und NaI aus Schmelzen u wässr. Lösungen*. Diss. Leipzig 1912.

²) Siehe die neueste Zusammenfassung von F. Wallerant, *Physikalische Eigenschaften isomorpher Mischkristalle in Ergebn d Mineralogie usw.* 2, 74 (1912), vgl a die zit. Arbeiten von R. Brauns, S. 205, H. Ambronn und M. Le Blanc.

³) Vgl die neueste Zusammenfassung dieses Forschers in *Ergebn d Mineral usw.* 3, 159 (1913).

4. Brechung nichtmetallischer, suspensoider und schwach solvatisierter Sole

Hierher gehörige Messungen wurden angestellt von S Odén¹⁾, R Wintgen²⁾ und J Lifschitz³⁾ In

Tab 66
Brechungskoeffizienten verschiedener Sole
(nach R Wintgen)

1 Arsentrisulfid

| P_g | N_{gef} | $N_{gef} \quad V_{ber}$ | $N_{ber} \quad V_{ber}$ | $\Delta \cdot 10^5$ |
|--------|-----------|-------------------------|-------------------------|---------------------|
| 0 2025 | 1 33311 | 1 33521 | 1 33521 | ± 0 |
| 0 2346 | 1 33322 | 1 33502 | 1 33501 | +1 |
| 0 2484 | 1 33324 | 1 33492 | 1 33493 | -1 |
| 0 3750 | 1 33362 | 1 33413 | 1 33416 | -3 |
| 0 5195 | 1 33403 | 1 33327 | 1 33328 | -1 |
| 0 6350 | 1 33451 | 1 33259 | 1 33258 | +1 |
| 1 2365 | 1 33645 | 1 32894 | 1 32894 | ± 0 |
| 1 2634 | 1 33650 | 1 32878 | 1 32877 | +1 |
| 2 4524 | 1 34041 | 1 32160 | 1 32156 | +4 |
| 3 6475 | 1 34425 | 1 31431 | 1 31431 | ± 0 |

$$N_{ber} \quad V_{ber} = 1 33643 - 0 0060650 \quad P_g$$

2 Antimonsulfid

| | | | | |
|--------|---------|---------|---------|---------|
| 0 1302 | 1 33295 | 1 33550 | 1 33551 | -1 |
| 0 1827 | 1 33316 | 1 33518 | 1 33515 | +3 |
| 0 3645 | 1 33385 | 1 33388 | 1 33388 | ± 0 |

$$N_{ber} \quad V_{ber} = 1 33640 - 0 0068211 \quad P_g$$

3 Molybdänsäure

| | | | | |
|--------|---------|---------|---------|----|
| 0 2827 | 1 33308 | 1 33393 | 1 33392 | +1 |
| 0 6504 | 1 33391 | 1 33084 | 1 33083 | +1 |
| 1 0219 | 1 33460 | 1 32767 | 1 32771 | -4 |
| 1 2944 | 1 33536 | 1 32545 | 1 32542 | +3 |

$$N_{ber} \quad V_{ber} = 1 33630 - 0 0084030 \quad P_g$$

4 Eisenhydroxyd

| | | | | |
|---------|---------|---------|---------|---------|
| 0 23036 | 1 33300 | 1 33491 | 1 33491 | ± 0 |
| 0 60683 | 1 33364 | 1 33237 | 1 33237 | ± 0 |
| 1 0030 | 1 33443 | 1 32970 | 1 32971 | -1 |
| 1 0728 | 1 33463 | 1 32925 | 1 32924 | +1 |
| 2 2759 | 1 33697 | 1 32113 | 1 32113 | ± 0 |

$$N_{ber} \quad V_{ber} = 1 33646 - 0 0067349 \quad P_g$$

¹⁾ S Odén, Nova Acta R Soc Sc Upsaliensis Ser IV Vol 3 Nr 4 (1912), ferner zahlreiche Arbeiten in Koll-Zeitschr u Z f physik Chemie 1910-1912

²⁾ R Wintgen, Koll Beih 7, 251 (1915)

³⁾ J Lifschitz und Mitarbeiter, Koll-Zeitschr 22, 53, 133 (1917),

Tab 66 ff sind einige Messungsreihen wiedergegeben. Zunächst ist der Einfluß der Konzentration von Interesse.

Es zeigt sich, daß in der Tat mit weitgehender Annäherung der Einfluß der Konzentration auf den Brechungsindex suspensoider, nicht oder schwach solvatisierter Kolloide ein linearer ist. Dies zeigen insbesondere die sehr genauen Messungen von R Wintgen, die alle sehr gut der linearen Gleichung (1) oder (2) in Abschn 2 gehorchen, wie die letzten Spalten der Tabellen dartun. Auch die Gleichungen von G Wiegner (1 c) bewahren sich zur Darstellung der Versuche, wie z B folgende Gegenüberstellung der Konstantenwerte für Arsen-trisulfid¹⁾ zeigt, die am gleichen Versuchsmaterial, aber mit zwei verschiedenen Gleichungen berechnet wurden:

$$\begin{aligned} n_D \quad V_D &= 1,33643 - 0,00607 \quad P_s \text{ (Wintgen)} \\ &= 1,33643 - 0,00619 \quad P_s \text{ (Wiegner)} \end{aligned}$$

Es bewahren sich also hier die Anschauungen, die eine Übertragung der für Molekulardispersoide angewandten Mischungsregeln auch auf kolloide Systeme versuchen.

Ein besonders interessantes System ist das Schwefelsol nach Selmi, das von S Oden zuerst auf seine Brechung hin untersucht wurde, und zwar darum, weil es ein Übergangssystem zwischen Suspensoiden und Emulsoiden darstellt. Dies ruht daher, daß bekanntlich die ausgeschiedenen Schwefeltropfen nach Debus u a oft in noch zahlflussigem, der Unterkuhlung analogem Zustande sich befinden, ein Umstand, der z B für die „honigartige“ Konsistenz der Sole bei höherer Konzentration usw verantwortlich zu machen ist, vermutlich sind die Teilchen außerdem noch relativ stark hydratisiert. Auf der andern Seite zeigen Schwefelhydrosole das für Suspensioide charakteristische²⁾ streng lineare Anwachsen der Dichte mit der Konzentration usw — kurz, sie nehmen eine überaus interessante Mittelstellung zwischen den genannten zwei Kolloidtypen ein³⁾. Es gelangte ein hochdispers, amikrosko-

26, 10, 58 (1919), 31, 13 (1922), in der letzten Arbeit finden sich Berichtigungen früherer Resultate.

¹⁾ Wo Ostwald, Grundr 2 Aufl 1911, S 154.

²⁾ Warum die Annahme „verschiedener Grade des Flüssigseins“ d h verschiedener Viskositätswerte „vom begrifflichen Standpunkt aus ziemlich unzweckmäßig“ ist (S Oden) resp experimentell weniger definierbar sein konnte als ein „verschiedener Grad der Lyophilie“

pisches Sol zur Untersuchung. Zu bemerken ist, daß es sich außerdem um ein komplexes System handelt insofern, als das Schwefelsol stets einen bestimmten NaCl-Gehalt besaß, der für die Stabilität des betreffenden Sols von Bedeutung ist¹⁾

Tab 67

Lichtbrechung eines amikroskopischen Schwefelsols nach S Odén

| Schwefel | NaCl | Gehalt des Sols an | | | |
|----------|------|--------------------|--------------------------|--|--|
| | | N_{Sol} | $N_{\text{Disp-Mittel}}$ | $\frac{N_{\text{Sol}} - N_{\text{Disp-M}}}{N_{\text{Disp-M}}}$ | $\frac{N_{\text{Sol}} - N_{\text{Disp-M}}}{\text{Schwefelgehalt}} = K$ |
| 7.61 | 0.50 | 1.35917 | 1.33408 | 0.02509 | 3.30×10^{-3} |
| 6.34 | 42 | 35473 | 33394 | 0.02079 | 3.28 |
| 5.44 | 36 | 35171 | 33384 | 0.01787 | 3.29 |
| 4.76 | 31 | 34933 | 33375 | 0.01558 | 3.27 |
| 4.23 | 28 | 34755 | 33370 | 0.01385 | 3.28 |
| 3.81 | 25 | 34612 | 33364 | 0.01248 | 3.28 |
| 2.72 | 15 | 34256 | 33347 | 0.00909 | 3.34 |
| 1.59 | 10 | 33871 | 33338 | 0.00533 | 3.36 |
| 0.79 | 05 | 33592 | 33329 | 0.00263 | 3.31 |
| | | | | | M 3.30 |

Wie die letzte Spalte von Tab 67, noch deutlicher Fig 126, zeigt, ist die Abhängigkeit der Brechung von der Konzentration ebenfalls linear. Es gilt innerhalb des großen Konzentrationsgebietes von 0.79 bis 7.61 % die Gleichung

$$N_{\text{Sol}} = N_{\text{Dispersionsmittel}} + K \cdot P$$

wobei P der Gehalt und K eine Konstante, im vorliegenden Falle = 0.00332 ist

Auch die spezifische Refraktion erweist sich ähnlich wie bei molekulardispersen Lösungen als in erster Annäherung konstant, wie folgende Berechnungen Wiegners an den Zahlen von Wintgen zeigen (Tab 68)

Von besonderem Interesse erscheint schließlich die Frage nach dem Einfluß des Dispersitätsgrades auf den Brechungskoeffizienten. Wie mehrfach hervorgehoben, ist ein solcher theoretisch in größerem Maße nur bei metallisch abvermag der Verf. allerdings nicht einzusehen, wie ihm denn überhaupt die theoretischen Folgerungen dieses ausgezeichneten Experimentators nicht durchweg glücklich zu sein scheinen, vgl. Koll-Zeitschr 11, H 5 (1912)

¹⁾ Einzelheiten vergl. die zit. Originalabhandlungen von S Odén

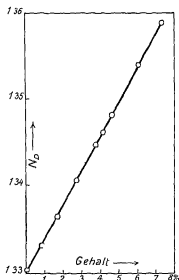
Tab 68
Spezifische Retraktionen einiger Sole
(nach R Wintgen-G Wiegner)

| 1 Arsentrisulfid | | |
|------------------|---------------------|---|
| P_g | $R = \frac{N-1}{D}$ | $R^1 = \frac{N^2-1}{N^2+2} \frac{1}{D}$ |
| 0 2025 | 0 412 | 0 231 |
| 0 2340 | 0 372 | 0 240 |
| 0 2484 | 0 366 | 0 230 |
| 0 3750 | 0 408 | 0 230 |
| 0 5195 | 0 407 | 0 231 |
| 0 6350 | 0 422 | 0 241 |
| 1 2365 | 0 421 | 0 242 |
| 1 2634 | 0 420 | 0 242 |
| 2 4524 | 0 422 | 0 241 |
| 3 6475 | 0 419 | 0 240 |
| Mittel 0 407 | | Mittel 0 237 |
| 2 Eisenhydroxyd | | |
| 0 2304 | 0 333 | 0 193 |
| 0 6068 | 0 310 | 0 176 |
| 1 0030 | 0 312 | 0 180 |
| 1 0728 | 0 318 | 0 184 |
| 2 2759 | 0 311 | 0 182 |
| Mittel 0 317 | | Mittel 0 183 |

sorbierenden Solen zu erwarten. Freilich ist andererseits gerade bei Systemen mit starker Eigenfärbung die Messung der Brechung mit besondern Schwierigkeiten verknüpft. Aus diesen Gründen erscheint es dem Verfasser durchaus verfehlt, wenn J Lifschitz (1 c) gerade in der Refraktometrie kolloider Lösungen eine besonders günstige und scharfe Methode erhofft, um den Einfluß des Dispersitätsgrades auf die Optik disperser Systeme zu untersuchen. Noch ungünstiger ist die Verwendung der in so verschiedener Weise berechenbaren „spezifischen Refraktionen“ zu diesem Zwecke, da sie als abgeleitete Größen, verknüpft mit dem ebenfalls experimentell zu bestimmenden Faktor der Dichte, natürlich einen eventuell vorhandenen Einfluß des Dispersitätsgrades eher zu verwischen als hervorzuheben geeignet sind.

Trotzdem erscheint es bemerkenswert, daß auch J Lifschitz selbst zunächst beim Schwefelsol (nach Odén) eine Abhängigkeit der Brechungskoeffizienten (nicht der spezifischen Refraktionen) vom Dispersitätsgrad findet. In folgender Tab 69 sind die zugrunde liegenden Zahlen wiedergegeben. Es wurden, wie beim Odenschen Sol, wieder NaCl-haltige Systeme untersucht. Die Indizes an den N-Weiten bedeuten verschiedene Spektrallinien. Die N-Werte selbst wurden berechnet nach der Gleichung

Fig 126



dene Spektrallinien. Die N-Werte selbst wurden berechnet nach der Gleichung

$$N_s = \frac{100 (N_D - N_w)}{V_s} + N_w$$

worin die Größen die oben angegebene Bedeutung haben. Es handelt sich also um den Brechungskoeffizient der dispersen Phase selbst, nicht etwa um den des gesamten Dispersoids. Der Dispersitätsgrad wurde geschätzt nach der Methode der fraktionierten Koagulation, gemäß der die grober dispersen Anteile bei kleinern Salzzusätzen ausfallen (entsprechend Versuchen von S Odén, l c). Obschon die Zahlen nicht von der Konzentration unabhängig erscheinen, ergibt sich, daß der Brechungskoeffizient des kolloiden Schwefels (wie übrigens auch

Tab 69
Brechungskoeffizienten von kolloidem Schwefel
(nach J Lifschitz und J Brandt)

| Konz in g/100 ccm P | NaCl | N_e | N_D | N_{Ti} | N_{He} | N_F | Dispersitäts- grad |
|------------------------|-------|-------|---------------------|----------|----------|-------|-----------------------|
| 1 47 | 0 180 | | 2 054 ¹⁾ | | | | ca 25 $\mu\mu$ |
| 2 94 | 0 360 | | 2 121 | | | | |
| 1 52 | 0 120 | 2 103 | 2 141 | 2 173 | 2 189 | 2 194 | ca 15 $\mu\mu$ |
| 2 53 | 0 200 | 2 129 | 2 157 | 2 175 | 2 202 | 2 216 | |
| 1 54 | 0 244 | 1 930 | 1 952 | 1 980 | 1 996 | 2 002 | ca 5 $\mu\mu$ |
| 3 12 | 0 493 | 1 926 | 1 951 | 1 979 | 1 959 | 1 991 | |
| 4 65 | 0 735 | 1 960 | 1 987 | 1 999 | 2 019 | 2 027 | |
| 6 17 | 0 975 | 1 952 | 1 979 | 1 996 | 2 012 | 2 031 | |
| 9 76 | 1 54 | 1 942 | 1 968 | 1 989 | 2 007 | 2 073 | |
| 10 6 | 1 382 | 1 98 | 2 01 | — | — | 2 07 | |
| 12 30 | 1 98 | 2 029 | 2 050 | 2 078 | 2 100 | 2 112 | |
| 15 38 | 2 47 | 2 075 | 2 096 | 2 114 | 2 146 | 2 159 | |
| 5 00 | — | 1 968 | 1 979 | 1 993 | 2 012 | 2 018 | molekular |
| 10 00 | — | 1 966 | 1 982 | 2 001 | 2 018 | 2 019 | |
| 15 00 | — | 1 967 | 1 982 | 2 000 | 2 017 | 2 025 | |

*) Im Original erscheinen diese zwei Zahlen verwechselt

sine Dichte) „beide merkwürdigerweise¹⁾ nach den bisherigen Messungen ein Maximum bei dem mittleren Dispersitätsgrade des Soles — zeigen — Jedenfalls steht — das höchst disperse Sol der (molekularen) Lösung am nächsten“ (l c 1918, S 138)

Frägt man nach der Brechung des gesamten Dispersoids bzw nach dem Brechungsunterschied von Sol und Dispersionsmittel, sowie nach den spezifischen Refraktionen, so erhält man die in Tab 70 aus den Mittelwerten zusammengestellten Zahlen Die zweite Spalte enthält die bei linearer Konzentrationsfunktion für den Brechungsunterschied gültige Proportionalitätskonstante, die dritte und vierte Spalte die spezifischen Refraktionen Man erkennt, daß der Wert der Konzentrationskonstanten stetig abnimmt mit zunehmendem

¹⁾ An späterer Stelle (l c 1922) sagt J Lifschitz freilich „Inzwischen besteht natürlich kein Zweifel daran, daß die Refraktion in gewissem, wenn auch relativ geringem Umfang vom Dispersitätsgrade abhängen muß“

Tab 70

Brechung und Dispersitätsgrad bei Schwefelisol
(nach Zahlen von J Lifschitz und G Brandt)

| Dispersitätsgrad (geschätzt) | $\frac{N_D - N_p}{P} = K$ | $R = \frac{N_D - 1}{D}$ | $R' = \frac{N_D^2 - 1}{N_D^2 + 2} \frac{1}{D}$ |
|---------------------------------|---------------------------|-------------------------|--|
| ca 25 $\mu\mu$ | 369 10 ¹ | 0 533 | 0 307 |
| ca 15 $\mu\mu$ | 360 | 508 | 290 |
| ca 5 $\mu\mu$ | 329 | 497 | 286 |
| molekulardispers | 185 | 513 | 269 |

Dispersitätsgrad, um beim Übergang zu den molekularen Lösungen freilich sprunghaft zu fallen. Die Werte für R zeigen ein deutliches Minimum beim höchst dispersen Sol, die für R' nehmen dagegen stetig (mit Einschluß der molekularen Lösung) ab. Man erkennt zweifellos einen Einfluß des Dispersitätsgrades, wiewohl er, je nach den ins Auge gefaßten Größen, in verschiedenen Funktionen auftritt.

Übrigens ergibt sich nach den neueren berichtigten Messungen von J Lifschitz und G Beck (l.c. 1922) auch für die spezifischen Refraktionen des Arsentrisulfidsols und des Zinnsauresols ein Gang mit dem Dispersitätsgrad, wie folgende Zahlen zeigen.

1 Arsentrisulfidsole

| α -Sol | β -Sol | γ -Sol |
|---------------|--------------|---------------|
| R = 0 3826 | 0 3986 | 0 4020 |
| R' = 0 2249 | 0 2362 | 0 2352 |

2 Zinnsauresole (nach W Mecklenburg)

| 0°-Sol | 25°-Sol | 50°-Sol | 75°-Sol | 100°-Sol |
|-------------|---------|---------|---------|----------|
| R = 0 1595 | 0 1575 | 0 1665 | 0 1561 | 0 1422 |
| R' = 0 0950 | 0 0937 | 0 1004 | 0 0933 | 0 0848 |

In beiden Fällen nimmt der Dispersitätsgrad ab von links nach rechts. Ein genaueres Studium dieser Abhängigkeit wäre, wie schon G Wiegner hervorhebt, besonders an Metall- und Farbstoffsolen von großem Interesse, da erst hier erheblichere Variationen zu erwarten sind.

5 Brechung solvatisierter und emulsoider Kolloide

Die Brechung flüssiger solvatisierter Kolloide etwa von der Art der Eiweißkörper ist mehrfach untersucht worden, namentlich in Hinsicht auf angewandte Zwecke wie zur Harn- und Milchuntersuchung, zur Konzentrationsbestimmung von Gerbstoffen, von Abwässern etc. Diese relativ einfache und genaue Methode der Gehaltsbestimmung wird ermöglicht durch die Tatsache, daß schon kleine Mengen, z. B. von Eiweiß, sehr ansehnliche absolute Steigerungen des Brechungswertes hervorrufen. Z. B. ändert sich bei 0,5% Kasein schon die dritte, bei 5% sogar schon die zweite Dezimale des Brechungswertes, noch größere Werte ergeben die Globuline usw. Freilich erreichen diese Werte noch nicht diejenigen z. B. des kolloiden Schwefels, bei dem schon ein 2,7prozentiges Sol die zweite Dezimale verändert (siehe Tab. 67). Trotz der ziemlich umfangreichen Literatur auf diesem Gebiete (namentlich in angewandter Hinsicht) sind nun allgemeinere und speziell kolloidchemisch interessantere Ergebnisse nicht sehr zahlreich, z. T. wegen der Undefiniertheit der technischen Produkte. Wie bei vielen andern allgemein physikalisch-chemischen Eigenschaften kolloider Stoffe fehlen auch hier noch systematische Untersuchungen vom Standpunkt des Kolloidchemikers.

Bei weitem am besten sind wir orientiert über den Einfluß der Konzentration derartiger Kolloide auf ihr Brechungsvermögen. Hier sind die wichtigsten Arbeiten die von G. Quincke¹⁾, E. Reuß²⁾, A. Herlitzka³⁾, W. Frey⁴⁾, T. B. Robertson⁵⁾ und seiner Mitarbeiter, R. Marc⁶⁾, G. S. Walpole⁷⁾

¹⁾ G. Quincke, Ann. d. Phys. 10, 486 (1903).

²⁾ E. Reuß, Hofmeisters Beitr. 4, 150 (1904), Arch. f. exper. Pathol. u. Pharm. 51, 18 (1905).

³⁾ A. Herlitzka, Arch. ital. Biol. 5 (1907), Biologia 1 (1907) (daselbst ältere Literatur), Koll.-Zeitschr. 7, 251 (1910).

⁴⁾ W. Frey, Koll.-Zeitschr. 6, 129 (1910).

⁵⁾ T. B. Robertson, Journ. Physic. Chem. 13, 469 (1909), Journ. Ind. Eng. Chem. 1, 10 (1909), Journ. Biol. Chem. 7, 359 (1910), 8, 287, 441, 507 (1910), (in J. E. Greaves) 9, 181 (1911). Vgl. a. Physik. Chem. der Proteine, Dresden 1912, S. 317ff.

⁶⁾ R. Marc, Chem. Ztg. 1912, S. 537, Koll.-Zeitschr. 11, 195 (1912).

⁷⁾ G. S. Walpole, Koll.-Zeitschr. 13, 241 (1913).

usw. Es ergab sich dabei, ähnlich wie bei suspensoiden Solen, weitgehend eine lineare Abhängigkeit zwischen Konzentration und Brechungswert, ein Umstand, der die Bestimmung der Refraktionskonstante zu einer wertvollen Methode der Konzentrationsbestimmung macht (z. B. bei der Untersuchung der Wasserung der Milch usw.). Es gilt also z. B. die Gleichung

$$N_D - N_W = K \cdot P$$

worin die Buchstaben die obige Bedeutung haben und K eine Zahlenkonstante darstellt, die für das betreffende Kolloid charakteristisch ist. Es ist mit andern Worten der Brechungsunterschied zwischen Dispersoid und Dispersionsmittel direkt proportional dem Gehalt. Ist der Brechungskoeffizient des Dispersionsmittels selbst nicht bekannt, so gilt die allgemeine Gleichung

$$N_D = A \cdot P + B$$

worin A und B Konstanten sind. Folgende Tabellen 71 ff. geben eine Auswahl von Belegmaterial für diese Beziehung an möglichst verschiedenen Stoffen in solvatisiert-emulsoidem Zustande.

Das Zutreffen der linearen Konzentrationsfunktion zeigen für Kieselsäure, Tannin, Kasein, Gelatine, Natriumstearat, Natriumpalmitat, Kalumpalmitat und Natriumoleat die Tabellen 71—74. Für die Messungen an Kieselsäure und Tannin wurden die Wintgenschen Formeln zur Berechnung benutzt. In den übrigen Tabellen ist die einfache empirische Funktion des Brechungsunterschiedes ($N_D - N_W$) gewählt worden. Die letzten Spalten der Tabellen zeigen, wie außerordentlich genau linear die Zunahme der Brechung mit der Konzentration verläuft.

Auch die Wiegnerschen Gleichungen ergeben wieder dasselbe Resultat wie die von Wintgen. Ja die Übereinstimmung ist hier noch besser als bei den nicht hydratisierten Solen (siehe den vorangehenden Abschnitt), wie nachstehende Beispiele zeigen.

| | | | |
|-------------|-------|-----------|---------------------------------|
| Tannin | N_D | $V_D = 1$ | $33643 - 0,00292 P_s$ (Wintgen) |
| | | $= 1$ | $33643 - 0,00293 P_s$ (Wiegner) |
| Kieselsäure | N_D | $V_D = 1$ | $33643 - 0,00694 P_s$ (Wintgen) |
| | | $= 1$ | $34643 - 0,00695 P_s$ (Wiegner) |

Tab 71
Brechungskoeffizienten solvatisierter Sole
(nach R. Wintgen)

1 Kieselsäure

| P_g | N_{gef} | $N_{gef} \cdot V_{ber}$ | $N_{ber} \cdot V_{ber}$ | $\Delta \cdot 10$ |
|--------|-----------|-------------------------|-------------------------|-------------------|
| 0 4554 | 1 33280 | 1 33327 | 1 33326 | +1 |
| 1 081 | 1 33320 | 1 32892 | 1 32892 | ± 0 |
| 1 432 | 1 33340 | 1 32648 | 1 32648 | ± 0 |
| 3 238 | 1 33468 | 1 31396 | 1 31395 | +1 |

$$N_{ber} \cdot V_{ber} = 1 33642 - 0 0069383 \cdot P_g$$

2 Tannin

| | | | | |
|---------|---------|---------|---------|---------|
| 0 13271 | 1 33277 | 1 33602 | 1 33602 | ± 0 |
| 0 40803 | 1 33329 | 1 33521 | 1 33521 | ± 0 |
| 0 97262 | 1 33445 | 1 33354 | 1 33356 | -2 |
| 1 7894 | 1 33615 | 1 33117 | 1 33118 | -1 |
| 3 3333 | 1 33938 | 1 32668 | 1 32667 | +1 |
| 7 4767 | 1 34814 | 1 31455 | 1 31457 | -2 |
| 13 070 | 1 36054 | 1 29832 | 1 29824 | +8 |
| 15 229 | 1 35536 | 1 29193 | 1 29194 | -1 |
| 24 478 | 1 38716 | 1 26491 | 1 26494 | -3 |

$$N_{ber} \cdot V_{ber} = 1 33640 - 0 0029196 \cdot P_g$$

Tab 72
Brechung und Konzentration bei Kasein
in 0 1n NaOH (nach T. B. Robertson)

| P in % | N_D | $K = \frac{N_D - N_W}{P}$ |
|----------|--------|---------------------------|
| 0 5 | 1 3352 | $1 52 \cdot 10^{-3}$ |
| 1 0 | 1 3360 | 1,56 |
| 1 5 | 1 3368 | 1,57 |
| 2 0 | 1 3375 | 1 53 |
| 2 5 | 1 3383 | 1,54 |
| 3 1 | 1 3390 | 1 52 |
| 4 0 | 1 3405 | 1 52 |
| 5 0 | 1 3420 | 1 51 |
| 6 0 | 1 3436 | 1 53 |

Tab 73

Brechungsexponenten von Gelatine (nach G S Walpole)

| P in % | bei 17.5° | | bei 24° | |
|--------|----------------|------------------------|----------------|-------------------------|
| | N _D | K | N _D | K |
| 1 00 | 1 33468 | 1 48 × 10 ³ | 1 33412 | 1 53 × 10 ⁻⁸ |
| 1 25 | 33501 | 1 49 | 33447 | 1 50 |
| 1 66 | 33566 | 1 48 | 33509 | 1 51 |
| 2 50 | 33688 | 1 47 | 33634 | 1 50 |
| 3 57 | 33855 | 1 49 | 33797 | 1 51 |
| 5 00 | 34067 | 1 49 | 34002 | 1 49 |

Tab 74

Brechkoeffizienten von Seifenlösungen
(nach J Lifschitz und J Brandt)

| P (konz) | N _C | N _D | N _F | K _D |
|------------------------|----------------|----------------|----------------|-------------------------|
| 1 Natriumstearat (70°) | | | | |
| 2 42 | 1 32685 | 1 32855 | 1 33255 | 1 37 · 10 ⁻⁸ |
| 2 84 | 1 32745 | 1 32921 | 1 33328 | 1 40 |
| 3 57 | 1 32865 | 1 33042 | 1 33464 | 1 45 |
| 4 49 | 1 32948 | 1 33132 | 1 33532 | 1 36 |
| 0 | 1 32347 | 1 32522 | 1 32953 | — |
| 2 Natrumpalmitat (70°) | | | | |
| 8 68 | 1 33606 | 1 33777 | 1 34203 | 1 44 |
| 7 21 | 1 33371 | 1 33549 | 1 33965 | 1 42 |
| 6 47 | 1 33266 | 1 33455 | 1 33873 | 1 44 |
| 5 23 | 1 33107 | 1 33293 | 1 33697 | 1 47 |
| 4 52 | 1 32964 | 1 33147 | 1 33567 | 1 42 |
| 3 37 | 1 32870 | 1 33050 | 1 33456 | 1 57 |
| 2 89 | 1 32721 | 1 32935 | 1 33335 | 1 43 |
| 3 Kalumpalmitat (70°) | | | | |
| 9 15 | 1 33582 | 1 33762 | 1 34181 | 1 35 |
| 7 57 | 1 33403 | 1 33564 | 1 34000 | 1 37 |
| 6 63 | 1 33262 | 1 33424 | 1 33843 | 1 36 |
| 5 62 | 1 33107 | 1 33277 | 1 33702 | 1 34 |
| 4 73 | 1 32996 | 1 33162 | 1 33579 | 1 35 |
| 3 82 | 1 32855 | 1 33034 | 1 33450 | 1 34 |
| 3 3 | 1 32761 | 1 32935 | 1 33355 | 1 32 |

| P (konz.) | N _c | N _D | N _F | K _D |
|----------------------|----------------|----------------|----------------|----------------|
| 4 Natriumoleat (70°) | | | | |
| 17 75 | 1 34876 | 1 35122 | 1 35530 | 1 46 |
| 14 90 | 1 34502 | 1 34715 | 1 35145 | 1 47 |
| 12 68 | 1 34162 | 1 34351 | 1 34782 | 1 44 |
| 10 04 | 1 33803 | 1 33985 | 1 34366 | 1 44 |
| 6 92 | 1 33322 | 1 33503 | 1 33929 | 1 42 |
| 4 97 | 1 33035 | 1 33223 | 1 33648 | 1 41 |
| 3 88 | 1 32878 | 1 33078 | 1 33491 | 1 43 |

Für die spezifischen Refraktionen finden sich Beispiele in Tabelle 75 nach Wintgen-Wiegner. Man erkennt, daß sie annähernd von der Konzentration unabhängig sind.

Tab 75

Spezifische Refraktionen solvatisierter Sole
(nach R Wintgen und G Wiegner)

1 Tannin

2 Kieselsäure

| P _g | $R = \frac{N-1}{D}$ | P _g | $R = \frac{N-1}{D}$ |
|----------------|---------------------|----------------|---------------------|
| 0 1327 | 0 466 | 0 455 | 0 235 |
| 0 4080 | 0 405 | 1 081 | 0 210 |
| 0 9726 | 0 410 | 1 432 | 0 208 |
| 1 7894 | 0 413 | 3 238 | 0 210 |
| 3 3333 | 0 414 | Mittel 0 216 | |
| 7 4767 | 0 414 | | |
| 13 070 | 0 415 | | |
| 15 229 | 0 414 | | |
| 24 478 | 0 413 | | |
| Mittel | 0 412 | | |

Tabelle 76 enthält eine Zusammenstellung verschiedener Brechungskonstanten (K-Werte), besonders von Eiweißsolen nach T B Robertson (1 c). Diese Konstanten geben ein sehr bequemes Maß für die absolute Größe des Brechungseinflusses. Man erkennt, daß z. B. die Globuline besonders stark brechende Sole ergeben, freilich noch immer nicht so starke Brechungswerte zeigen wie manche nicht oder schwach solvatisierte anorganische Suspensioide. Zum Vergleich sei erwähnt, daß das oben besprochene Schwefelsol von Odén einen K-Wert von

Tab 76
Brechungskonstanten (K) einiger Eiweißlösungen

| Eiweiß | Lösungsmittel | K | Beobachter |
|--------------------|-----------------------------|-----------------------|------------------------|
| Pseudoglobulin II | verd Salzlösung | 2.30×10^{-3} | Reiß |
| Serumglobulin | verd Säure oder Alkali | 2.29 | Robertson |
| " | 25% Alkohol | 2.02 | " |
| " | 50% " " | 1.19 | " |
| " | 25% Azeton | 2.27 | " |
| " | 50% " " | 1.46 | " |
| Pseudoglobulin I | verd Salzlösung | 2.24 | Reiß |
| Krist Serumalbumin | " " | 2.01 | " |
| Amorphes " | " " | 1.83 | " |
| Ghadin | N/10 Essigsäure | 1.61 | Robertson u Greaves |
| " | N/10 KOH | 1.67 | " |
| " | 60% Äthylalkohol | 1.43 | " |
| " | 70% " " | 1.52 | " |
| " | 60% Propylalkohol | 1.52 | " |
| " | 25% Azeton | 1.68 | " |
| " | 50% " " | 1.47 | " |
| Ovomucoid | dest Wasser | 1.60 | Robertson |
| Kasein | verd Säure oder verd Alkali | 1.52 | " |
| " | 25% Alkohol | 1.57 | " |
| " | 50% " " | 1.49 | " |
| " | 75% " " | 1.25 | " |
| Paranuclein | verd Alkali | 1.41 | " |
| Paranuclein A | " " | 1.40 | " |
| Ovovitelin | " " | 1.30 | " |

3.30×10^{-3} hatte und daß sich z. B. für das Aisentrisulfidol von Wintgen ein ähnlicher Wert ($\text{ca } 3.2 \times 10^{-3}$) berechnet. Ferner zeigt die Tabelle, daß Zusätze von Alkohol, Azeton usw. die Brechung von Eiweißsolen erheblich herabsetzen. Da es sich hier um Brechungsunterschiede handelt und nicht etwa um direkt gemessene Brechungskoeffizienten, ergibt sich hieraus, daß die Zustandsänderungen, die ein Eiweißsol durch Alkoholzusatz erfährt, das Brechungsvermögen des Sols maßgeblich beeinflussen. Es ist dies ein Punkt, der größte Beachtung und weitere Untersuchung verdient, vergleiche auch weiter unten.

Tabelle 77 und Figur 127 enthalten Angaben über den Einfluß der Temperatur auf die Brechung von Eieralbuminsolen.

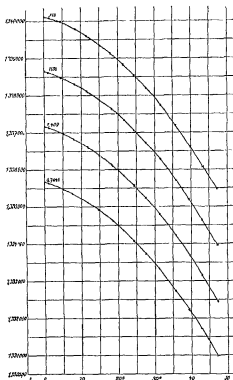
Tab 77
Einfluß der Temperatur auf die Brechung von Eietalbinsolen (nach A. Herlitzka)

| 0,7045% | | | | 1,409% | | | | 2,1135% | | | | 2,818% | | | |
|-------------|-----------|-----------|-------------|-----------|-----------|-------------|-----------|-----------|-------------|-----------|-----------|-------------|-----------|-----------|-------------|
| t° | N_D gef | N_D ber | t° | N_D gef | N_D ber | t° | N_D gef | N_D ber | t° | N_D gef | N_D ber | t° | N_D gef | N_D ber | t° |
| 0 | — | 1 335670 | 0 | — | 1 337152 | 0 | — | 1 338647 | 0 | — | 1 340128 | 0 | — | 1 34128 | 0 |
| 7 5 | 1 335358 | 5370 | 7 9 | 1 336822 | 6833 | 8 2 | 1 336295 | 8311 | 8 4 | 1 339796 | 1 339780 | 8 4 | 1 339796 | 1 339780 | 8 4 |
| 11 7 | 5130 | — | 11 6 | 6631 | 6619 | 11 6 | 8141 | 8113 | 11 45 | 9625 | 9603 | 11 45 | 9625 | 9603 | 11 45 |
| 14 7 | 4935 | 4927 | 14 9 | 6415 | 6395 | 15 | 7907 | 7881 | 15 1 | 9378 | 9354 | 15 1 | 9378 | 9354 | 15 1 |
| 18 6 | 4623 | 4623 | 18 3 | 6128 | 6129 | 18 2 | 7620 | 7644 | 18 | 9131 | 9109 | 18 | 9131 | 9109 | 18 |
| 21 4 | 4369 | 4376 | 21 5 | 5861 | 5848 | 21 6 | 7335 | 7332 | 21 5 | 8808 | 8820 | 21 5 | 8808 | 8820 | 21 5 |
| 24 5 | 4084 | 4076 | 24 5 | 5557 | — | 24 5 | 7050 | — | 24 4 | 8542 | — | 24 4 | 8542 | — | 24 4 |
| 27 7 | 3736 | — | 27 7 | 5244 | 5243 | 27 7 | 6708 | 6736 | 27 6 | 8219 | 8200 | 27 6 | 8219 | 8200 | 27 6 |
| 31 1 | 3352 | 3343 | 31 3 | 4779 | 4798 | 31 5 | 6261 | 6267 | 31 6 | 7753 | 7732 | 31 6 | 7753 | 7732 | 31 6 |
| 35 8 | 2751 | 2742 | 35 8 | 4217 | 4221 | 35 8 | 5705 | 5712 | 35 8 | 7183 | 7190 | 35 8 | 7183 | 7190 | 35 8 |
| 39 4 | 2211 | 2237 | 39 6 | 3697 | 3687 | 39 5 | 5168 | 5205 | 39 9 | 6611 | 6610 | 39 9 | 6611 | 6610 | 39 9 |
| 42 9 | 1708 | — | 43 1 | 3161 | 3156 | 43 1 | 4662 | 4646 | 43 3 | 6128 | 6088 | 43 3 | 6128 | 6088 | 43 3 |
| 47 3 | 1025 | 0993 | 47 3 | 2537 | 2472 | 47 3 | 3989 | 3961 | 47 1 | 5434 | 5483 | 47 1 | 5434 | 5483 | 47 1 |

nacht den sorgfältigen Messungen von A. Herlitzka. Wie in molekularen Lösungen nimmt der Brechungskoeffizient ab bei Erhöhung der Temperatur. Die Änderung erfolgt nicht linear, sondern nach einer mindestens quadratischen Funktion von der Art

$$n_t = n_0 (1 - K_1 t - K_2 t^2 - \dots)$$

Fig. 127



Die unter „berechnet“ gegebenen Zahlen sind nach obiger Funktion ermittelt worden.

Von J. Lifschitz und G. Beck ist für den Fall der Gelatine gezeigt worden, daß die Einstellung des Brechungskoeffizienten mit der Temperatur längere Zeit braucht als der Temperaturengleich selbst. Man beobachtet ein „Nachhinken“ bzw. Hysteresis. Dies geht aus Tabelle 78 hervor, in der ein und dieselbe Gelatinelösung abwechselnd erwärmt und

Tab 78

Einfluß der Temperaturbewegung auf die Brechung von 32% Gelatine (nach J Lifschitz und G Beck)

| Temp | N_D | | R | | R' | |
|-------|---------|---------|--------|------|--------|--------|
| 1 20° | 1 33767 | 1 33721 | 0 3984 | 3844 | 0 2378 | 0 2297 |
| 30 | 630 | 610 | 3694 | 3631 | 2206 | 2172 |
| 40 | 500 | 482 | 3553 | 3466 | 2122 | 2091 |
| 50 | 425 | 406 | 3503 | 347 | 2069 | 2035 |
| 60 | 300 | ↗ | 3394 | ↗ | 2000 | ↗ |
| 2 60 | 295 | 300 | 0 3378 | 3394 | 0 1991 | 200 |
| 50 | 390 | 420 | 3394 | 3488 | 2009 | 2064 |
| 40 | 475 | 494 | 3444 | 3534 | 2078 | 2109 |
| 30 | 600 | 625 | 3600 | 3594 | 2150 | 2194 |
| 20 | 760 | ↗ | 3969 | ↗ | 2366 | ↗ |

abgekühlt wurde. Die nebeneinander stehenden Werte für N_D , R und R' sollten normalerweise einander gleich sein. Man findet statt dessen bei der Temperaturbewegung von unten nach oben und darauffolgendem Abkühlen eine Nachwirkung der höheren Temperatur. Die Brechungskoeffizienten sind jetzt kleiner als vorher. Genau das Umgekehrte findet statt, wenn die Temperaturbewegung von oben nach unten erfolgt und nochmals erwärmt wird. Man findet eine Nachwirkung der niedrigen Temperatur, die Werte fallen alle zu hoch aus. Die Regelmäßigkeit dieser Hysteresis deutet daraufhin, daß die bekannten zeitbrauchenden Zustandsänderungen in Gelatinesolen sich auch im refraktrometrischen Verhalten zu erkennen geben.

Bei der Gelatinierung ist freilich von G S Walpole (l c) im allgemeinen keine Diskontinuität im Gange des Brechungskoeffizienten beobachtet worden, wenigstens nicht bei langsamer Abkühlungsgeschwindigkeit und kleinem Temperaturgefälle. „War hingegen die Abkühlungsgeschwindigkeit groß, so erschien eine geringe Diskontinuität“ (Walpole, l c 248). Daß der Zustand einer Gelatinegallerte je nach der Abkühlungsgeschwindigkeit ein verschiedener ist, ist seit langem bekannt. Ob die beobachtete kleine Diskontinuität bei schneller Abkühlung nur auf experimentelle Fehler zurückzuführen ist,

oder aber, worauf die Hysteresis-Erscheinungen deuten, realer Natur ist, müssen weitere Untersuchungen zeigen. Desgleichen mußten die vorläufigen Versuche von J. Lifschitz und G. Beck (l. c. 1919 und 1922) über die Brechung bei der Entmischung kritischer Flüssigkeiten, welche die Andeutung eines Minimums der spezifischen Refraktion im kritischen Gebiete enthalten, neu aufgenommen und eingehender fortgeführt werden.

Daß übrigens die Zustandsänderungen im Gefolge von Alterungserscheinungen eine gewisse Rolle spielen können, zeigt Tabelle 79 nach Zahlen derselben Autoren für Kieselsäuresolen.

Tab. 79

Einfluß des Alters auf die Brechung von Kieselsäuresolen (nach J. Lifschitz und G. Beck)

| Alter in Stunden | N_D^{25} | R | R' | Aussehen |
|-------------------------|------------|--------|--------|---------------------|
| Sofort nach Herstellung | 1 34638 | 0 2258 | 0 1182 | klar |
| Nach 3 Stunden | 34638 | 2258 | 1182 | „ |
| „ 16 „ | 34629 | 2117 | 1100 | schwache Opaleszenz |
| „ 37 „ | 34625 | 2104 | 1089 | stärkere „ |
| „ 70 „ | 34625 | 2104 | 1089 | starke „ |

sauresole. Obgleich die Unterschiede nur klein sind, liegen sie eindeutig im Sinne einer Abnahme der Brechung, wie besonders die Werte der spezifischen Refraktionen zeigen.

Was schließlich den Einfluß von Zusätzen auf die Brechung solvatisierter Kolloide anbetrifft, so glaubte W. Frei (l. c.) den Einfluß der bekannten lyotropen Ionenreihe bei der Brechung von Gelatine feststellen zu können. Eine Nachprüfung von Walpole (l. c.) hat indessen diesen Befund nicht bestätigen können. Die gefundenen Einflüsse von Neutralsalzen sind jedenfalls außerordentlich klein. Auch mußte für eine genauere Untersuchung der H-Ionengehalt der betreffenden Lösung berücksichtigt werden, so daß die Frage nach dem Einfluß von Elektrolyten auf die Brechung hydratisierter Kolloide noch offensteht.

**6 Übergangserscheinungen
zum Verhalten molekular-
disperser Systeme**

Entsprechend den Kontinuitätsvorstellungen, welche die Grundlage des vorliegenden Buches bilden, erhebt sich noch die Frage, in welcher Weise die voranstehend beschriebenen refraktometrischen Eigentümlichkeiten kolloider Systeme sich an das Verhalten molekulardisperser Systeme anschließen. Wie in § 24 Abschnitt 5 erwähnt, gilt z. B. die gewöhnliche Mischungsformel oder die lineare Konzentrationsfunktion meist nur schlecht bei molekular dispersen Lösungen. R. Wintgen (1 c) hat weiterhin durch direkte Berechnung gezeigt, daß seine für kolloide Lösungen so vortrefflich stimmenden Gleichungen bei Kochsalz z. B. völlig versagen. Freilich ist im Falle von Elektrolyten wegen der mit der Konzentration variierenden Dissoziation eine so einfache Funktion auch schwerlich zu erwarten, und es mußten Lösungen von Nichtelektrolyten zunächst zum Vergleich herangezogen werden. Vorläufig scheint es, als wenn gerade kolloiddisperse Systeme die besten Beispiele für lineare Konzentrationsfunktionen darstellen, ein Punkt von nicht geringem theoretischem Interesse.

Für eine direkte Prüfung der Frage nach der Existenz stetiger Übergänge im refraktometrischen Verhalten von kolloiden und molekularen Lösungen bietet sich als besonders anziehend das Studium der sogenannten Waldenschen „Normalelektrolyte“ an. Diese Salze, z. B. Tetraamylammoniumjodid, erweisen sich, je nach dem Lösungsmittel, außerordentlich verschieden stark „assoziiert“¹⁾. Während sie in Wasser oder Alkohol normale Molekulargewichte ergeben, sind sie in Chloroform oder Tetrachlorkohlenstoff usw. kolloidgeflost. Die Refraktometrie dieser Salze in verschiedenen Lösungsmitteln und insbesondere Lösungsmittelgemischen sollte besonders überzeugende Übergangserscheinungen zwischen molekulardispersen und kolloiden Systemen ergeben.

¹⁾ P. Walden, Koll.-Zeitschr. 27, 97 (1920), daselbst weitere Literatur, siehe auch derselbe Autor, Molekulargroßen von Elektrolyten (Verlag Steinkopff, Dresden u. Leipzig 1923).

Namenverzeichnis

A

Abbe, E 3, 11, 122, 124, 125,
139, 173
Abderhalden, E 295
Abney, W de 101, 402, 403, 417,
422
Agazotti, A 155, 156
Airy, J 456
Aitken, J 429
Altschul, M 61
Amann, J 154, 168, 207
Ambronn, H 127, 206, 292, 384,
510, 520, 521
Angstrom, K 401, 422, 463
Antoni 337
Antonow, G 61
Arago-Biot 511
Arrhenius, S 425
Aufseß, v u zu, O 425
Avenarius, M 61

B

Bachmann, W 34, 47, 52, 156,
158, 159, 161, 162, 164, 165,
168, 169, 170, 175, 177, 178,
179, 181, 190, 256, 257
Barkla, C C 116
Barus, C 429, 430, 433, 434,
436, 439, 440, 411, 442, 444
Battelli, S 105
Bayliß, W M 183, 186
Béchamp 267
Beck, G 528, 536, 537, 538
Becke, F 518
Beer, A 309, 464
Behrens 342, 343
Behring, E v 155
Bell, L 305
Bemmelen, J M van 47, 48, 49,
50, 51, 52, 55
Benedicks, C 6, 36, 37, 38, 61
Berthelot 53

Bevan, E J 130
Bezold, W von 448
Bidwell 429
Biltz, W 104, 134, 155, 171, 175
Bock, A 217, 218, 219, 368, 425,
426, 430, 431, 434, 436, 439,
440, 443, 446
Boehm, R 268
Boitger, W 171
Bondzynski, Z 291, 296
Bose, E 66
Bottazzi, F 156
Bragg, G 116
Brandt, J 527, 528, 532
Braun, F 493
Brauns, R 518, 519, 521
Bredig, G 4, 100, 329, 330
Brewster, D 51, 56, 101, 212,
245, 454, 513, 514
Brieger, E 109
Bronn, J 70
Brown, H T 303
Brucke, E 17, 365, 390, 392, 401,
408, 410, 411, 454, 464, 466
Buchbok, G 110
Bunsen 309
Burgers, C H 430
Butschli, O 40, 46, 49, 51, 52, 55,
154, 166, 172, 173, 174, 175,
176, 177, 178, 190

C

Campell, G F 265
Carnot 342
Carracido, J R 181
Cauchy, A 464, 465, 470, 473,
474, 513
Chapman, D L 130
Christiansen, C 13, 16, 51, 383,
384, 386, 387, 388, 447, 490,
495, 506, 508, 509, 510, 511,
512, 513, 514, 515, 517

Chwolson, O D 67, 68, 122,
153, 212, 213, 218, 425, 443,
452, 500
Clausius, R 10, 11, 13, 80, 81,
84, 200, 408, 409, 417, 418, 420,
421
Coehn, A 108, 109
Cohn, F 51
Cohnheim, O 268
Coignet 30
Compan 401, 417, 418, 419, 420
Connel, Mc J C 383
Cotton, A 121, 122, 132, 137,
146, 153, 154, 188, 214
Coulter 429
Courmont 400
Ciamei, C D 265, 282
Crookes 126
Crova 418, 426, 427

D

Dale 501
De Bary 265, 281, 283
Descha, H 66
Descartes 443
Dhére, Ch 30, 34, 35, 36, 37,
39, 40, 176, 177, 396, 397, 400
Dohle, W 156, 162
Donau, J 319, 341, 342, 343
Donlé, W 208
Donnan, F G 61
Doring 342
Drucker, K 106, 110, 309, 324
Drude, P 67, 71, 73, 94, 404,
465
Du Bois 67, 367
Duclaux, J 339
Dudenhausen, H 518
Dufet, H 521
Dufou 322

E

Ebelmen 47
Ehrenhaft, F 85, 90, 219, 221,
222, 230, 231, 232, 237, 240,
241, 242, 248, 249, 254, 255,
256, 260, 368
Einstein, A 61, 63
Eisenlohr, F 464, 507
Engelmann, Th 377
Evell 306
Ewald, P P 116
Eyner, C 208, 209

F

Famintzin, A 47
Faraday, M 4, 5, 23, 95, 96, 100,
101, 258
Festing 401, 403, 404, 417, 422
Ficker, E 499
Fischer, A 172, 175
Fischer, E 267, 295, 297
Fischer, H W 109
Fizeau, H 127
Flade, W 162, 163
Fock 305
Forbes 427
Fouard, E 23, 24, 34, 39, 156,
267, 269, 275, 276, 286, 287,
288, 290, 291, 292, 293, 294
Fiamm, F 265, 268, 272, 274,
275, 281, 285, 286, 288, 290,
305
Frankenheim, M 518, 519, 520
Frau, W 538
Fresnel 411, 465
Freudenbeig, K 267
Freundlich, H 49, 52, 55, 60
Frey, W 529
Friedlander, J 6, 22, 23, 24, 25,
26, 31, 32, 61, 62, 63, 354
Friedrich, W 115, 117, 118, 200
Fuchtbaur, Chr 61, 180

G

Gahl, W 104, 171, 175
Gaidukow, N 137, 156, 164
Galecki, A 167
Gangee, A 265
Gans, R 86, 94, 251
Gatin-Gruszevska, Z 155, 267
Giglio 337
Gladstone 501
Glan, P 334
Goethe 364, 390, 391, 394, 402,
408, 425
Goodwin, H M 328, 337
Gorgolewski, M 30
Gouy, G 122, 127
Govt, G 215
Graham, Th 301
Greaves 534
Groth, P 305
Guthrie, F 61

H

Hagen, E 68, 71, 72, 73, 74,
319, 321, 322, 323

- Hardinger, W 447, 448, 450, 452, 454, 455, 457, 458, 459, 460, 469, 470, 473, 476, 483, 514
Hallwachs, W 71
Hammer-Schmidt 305
Hantzsch, A 186, 459, 482
Hardy, W B 35, 162, 172, 174, 177
Harriss, J F 266
Harrison, Wm 183
Hatschek, E 162, 163
Hauser, O 371
Hayes, E 182
Held, B 300
Helmholtz, H v 3, 124, 217, 379, 427, 428, 429, 435
Helmstadt, O 137, 138, 201
Hertel, E 400
Herlitzka, A 529, 535, 536
Hertz 94
Herwig, J 116
Herzheimer, F 23, 26, 84
Herzog, A 156, 161, 165
Heyden, C von 149
Hille, Cr 265
Hinrichsen, F W 267
Hober, R 183, 185
Hoff, van t 518
Holde, D 42, 43, 44
Hoppe Seyler, F 265, 268, 281
Hufner 325, 326, 327, 328
Hupka, E 116
Hutton, A 401, 417, 418, 119, 420, 421
- I**
- Ignatowsky, W von 137, 140, 145
- J**
- Jamin, J 464, 466, 473, 474
Jentsch, F 142, 143, 144, 146, 200
Jones, H W 110, 265
- K**
- Kaempff, F 71
Kahlenberg, C 105
Kassel, R 181
Kayser, H 71, 308, 314, 324, 334, 361, 371, 396, 459, 463, 470, 471
Keesom, W H 7, 34, 62, 63, 98, 107
Kempner, F 183
Kießling, J 414, 425, 429, 431, 432, 434, 435, 437, 440, 443
Kiechhoff, G 10, 200
Kirchner, F 85, 90, 188, 195, 235, 368
Knipping, P 115
Kohler, A 125
König 267, 291
Kohlrausch, F 111
Konowalow, D 61, 103
Kossonogow, J 368, 441
Kreidl, A 156
Kronstem, A 387
Krüger, K 265
Kuenen, J P 63
Kuhn, G 387
Kundt, A 67, 70, 374, 447, 457, 460, 461, 462, 470, 473, 506
- L**
- Lallemand, A 101, 103
Lambert-Beer 28, 29, 81, 308, 312
Lampa, A 28, 29, 401, 417, 418, 419, 496
Landolt, H 262, 263, 267, 268, 281, 282, 296, 305, 439, 500, 515
Laplace 500
Laue, M v 115, 116, 117, 119, 200, 201
Le Blanc, M 383, 510, 511, 520, 521
Lehmann, O 65, 116, 201, 391
Leitz, E 137, 140, 141, 142, 143, 144, 145
Lemaissier, J 155, 328
Lenard, P 429
Lepkowsky, W v 34, 180
Levallois 267
Lifschitz, J 186, 522, 525, 526, 527, 528, 532, 536, 537, 538
Linder, S E 4, 100
Lobry de Bruyn 18, 103, 105, 108, 109, 110
Lommel, E 81, 82, 101, 409, 413, 414, 415
Lorentz, H A 10, 496, 501
Lorenz, L 496, 501
Lummer, O 124, 152, 389
Luther, R 28, 309, 324
- M**
- Magnin de la Source 339
Manz, N 7, 28, 29, 401, 402, 405
Malfitano, G 339
Mandelstamm, L 116

Marc, R 529
 Marcusson, J 267
 Martyn, H 116
 Mascart 429
 Maschke, G 47, 52
 Maxwell, Cl 70, 496, 197
 Maxwell Garnett, J C 85, 368
 Mayer, A 155, 183
 Mecklenburg, W 38, 98, 101, 528
 Meißner 429
 Menz, W M 156, 158, 161, 168, 177
 Merck, E 30
 Meyer, A 172
 Meyer, J 53
 Meyer, L 305
 Michaels, L 155, 183, 185
 Mie, G 75, 78, 85, 86, 88, 89, 91, 92, 93, 94, 107, 122, 230, 249, 250, 251, 252, 253, 254, 319, 322, 416, 441, 465, 479
 Molisch, H 127
 Moore, B E 337, 338
 Mouton, H 121, 122, 132, 137, 146, 153, 154, 188, 214
 Much 155
 Müller, E 86, 88, 89, 91, 219, 220, 221, 222, 230, 231, 232, 234, 235, 236, 237, 238, 239, 240, 241, 253, 401
 Müller-Pouillet 373, 389, 466

N

Nageli, C 174, 178, 179
 Naumann-Zirkel 458, 459
 Navassart, E 297, 298, 299, 301, 302
 Neumann, A 156
 Neumann, F E 306
 Newton 408, 425, 500
 Nichols, E L 401
 Nichols, W 367
 Nogier 400
 Noorden, C von 325, 326, 327

O

Oden, S 26, 27, 172, 192, 194, 294, 522, 523, 524, 526
 Oettingen, H v 6
 Ohlon, E 192
 Osborne, T B 265, 266, 268
 Osborne, W A 38
 Ostwald, Wilh 7, 61, 309, 324, 340, 378, 391, 448, 500, 501, 507

Ostwald, Wo 4, 25, 26, 34, 41, 50, 54, 57, 61, 62, 63, 66, 160, 176, 180, 182, 183, 181, 185, 186, 195, 201, 291, 297, 299, 301, 328, 336, 517, 523

P

Paal, C 196, 387
 Pandolfi 105
 Partzsch, A 71
 Paterno, E 102, 300
 Pauli, Wo 37, 163, 170, 175, 176, 178, 292
 Pelet-Jolivet, L 183, 185, 186
 Pernter, J M 208, 218, 219, 223, 224, 225, 226, 227, 228, 229, 245, 247, 425, 426, 437, 443, 444, 445
 Pflüger, A 71, 74, 447, 454, 456, 463, 471, 473, 475, 505, 507
 Pfäundler, L 466
 Piccard, P 311
 Pickering, U S 42, 43, 44, 182
 Picton, H 4, 100
 Pihlblad, N 329, 331, 332, 333, 345, 357
 Planck, M W 85, 107, 202, 361, 471
 Pockels, F 85, 86, 122, 152, 245, 246, 248, 249, 425, 441
 Potzger, K 154
 Prange, A J 100, 340, 344
 Precht, J 371
 Prevost, B 451, 459, 468, 469, 470
 Pribram 305
 Puccianti 138
 Pulfrich, C 507, 511

Q

Quincke, G 71, 130, 172, 173, 174, 391, 439, 458, 464, 473, 482, 529

R

Raehlmann, E 155, 167, 183, 185, 187
 Rassow, B 162
 Rayleigh, Lord 3, 19, 81, 82, 83, 84, 85, 86, 87, 88, 98, 107, 113, 122, 125, 201, 202, 214, 244, 245, 409, 413, 415, 417, 418, 420, 425, 439, 471, 496
 Reade, J B 136
 Reichert, C 137, 138, 182

Reiß 534
 Reißig, J 194, 196, 197
 Reuß, E 529
 Reusch, E 514'
 Richards, Th W 6
 Richarz 427, 429
 Rinne, F 521
 Robertson, T B 46, 182, 268,
 529, 531, 533, 534
 Rodewald, H 57
 Romer 155
 Rohmann, H 116
 Rolla, L 329, 330, 331, 332, 333
 Rona, P 297
 Roscoe 309
 Rosenberg, W 452
 Roß, Th 136
 Roth, W 507
 Rothmund, V 61, 63, 64
 Rubens, H 67, 68, 71, 72, 73, 74,
 319, 321, 322, 323, 367

S

Sabanejew, A 339
 Salmei, G 300
 Samec, M 41, 291
 Scala, O 333
 Scarpa, O 137, 138, 329, 330,
 332, 333
 Schade, H 107
 Schaeffer, G 155, 183
 Scheffer, W 206, 207
 Schenk, R 65
 Schering 297, 298, 299
 Schlesinger, E 7
 Schmidt, G C 288
 Schneider, E A 341
 Schneider, E F 329
 Schneider, R 340, 344
 Schobert, E 521
 Scholl, H 206
 Schorr, K 275
 Schryver, S B 63
 Schtscheglayew, J 51, 514, 515,
 516, 517
 Schubert 267, 291
 Schukarew, A 61
 Schulz, F N 297
 Schulze, H 340, 344
 Schumann, V 114, 397, 400
 Schwalbe, C G 267, 291
 Schwerdt, F M 151
 Sebelien, J 265
 Sellmeier, W 470, 471, 473

Shea, D 71
 Siebert 155
 Siedentopf, H 70, 116, 127, 128,
 130, 131, 132, 133, 135, 136, 137,
 138, 139, 141, 142, 146, 147, 153,
 154, 167, 188, 191, 193, 194, 195,
 200, 207, 256, 257, 258, 259, 264,
 265, 266, 370
 Smoluchowski, M von 18, 34, 61,
 63, 180
 Soret, J L 103, 214, 245, 251, 397
 Spring, W 26, 99, 100, 101, 102,
 104, 105, 108, 109, 111, 112, 130,
 401, 426
 Stark, J 116, 422
 Stenger, F 335
 Steubing, W 7, 8, 75, 76, 77, 87,
 92, 98, 107, 194, 230, 231, 256,
 257, 258, 259
 Stoeckl, K H 4, 100, 230, 478
 Stokes, G 82, 99, 100, 371, 415,
 447, 457, 460, 461, 170, 473, 476,
 483
 Strutt, J W 19, 81, 244, 245, 409
 Stumpf, F 66, 183
 Svedberg, The 77, 107, 126, 172,
 329, 330, 331, 332, 333, 342, 343,
 344, 345, 346, 347, 348, 349, 350,
 351, 352, 353, 354, 355, 356, 357,
 358, 360

T

Terroune, E 155, 183
 Thoma, C 149
 Thomson, J J 85, 90, 94, 202,
 248, 254, 255, 256, 260, 130
 Threlfall, R 85, 86, 219, 222, 224,
 230, 231, 232, 243, 254
 Timmermans, J 61
 Townsend, J S 430
 Travis 62
 Trunkel, H 265, 268, 269, 270,
 271, 272, 273, 278, 281, 284, 289,
 305
 Tsakalatos, D E 61
 Tyndall, J 96, 97, 101, 104, 115,
 130, 215, 216, 219, 224, 225, 245,
 246, 256, 401, 424, 425, 428

U

Usher, F 62

V

Valentiner, S 98
 Vaino, L 4, 100, 230, 478

- Victorow, C 156
 Vigezzi 138
 Vierordt, K 334
 Vinci, L de 408, 425
 Vogel 426
 Vorlander, D 66
- W**
- Wäentig, P 337
 Walden, P 301, 539
 Walker, G T 71, 73, 74, 94, 322, 323, 324
 Wallerant, F 527
 Walpole, G S 529, 532, 537
 Walter, B 69, 79, 335, 336, 363, 371, 374, 376, 385, 412, 413, 448, 452, 453, 454, 455, 460, 464, 465, 467, 474, 480
 Washburn, E 110
 Weigert, F 430
 Weimarn, P P von 65, 125, 137, 156, 162, 163, 164, 182, 201, 387, 391, 394, 517, 518, 520
 Wells, R C 7
 Wenham, F H 136
 Wernicke, W 71, 464
 Wesendonck, K von 61
 Wiedemann, E 461
 Wiegner, G 160, 167, 194, 197, 198, 499, 502, 503, 504, 523, 524, 525, 533
- Wild, A 183, 185, 186
 Wilson, C T R. 430, 439
 Wilson, H A 430
 Wiener, Chr 425
 Wiener, O 71, 485, 496, 497, 498, 499, 501
 Wintgen, R 499, 502, 504, 522, 523, 524, 525, 530, 531, 533, 539
 Wolf 429
 Wolff, L H 109
 Wood, R W 67, 368, 448
 Wulff, G 65, 183
 Wyruboff 305
- Y**
- Young, F B 7, 63
- Z**
- Zeiß, C 132, 133, 137, 139, 141, 142, 145, 191
 Zeitwich, J 425, 426
 Zoja, L 294, 296
 Zsigmondy, R 47, 49, 52, 55, 57, 85, 103, 127, 128, 130, 131, 132, 133, 135, 137, 147, 153, 154, 155, 156, 162, 163, 164, 165, 169, 170, 175, 178, 179, 183, 188, 191, 194, 195, 196, 200, 235 256, 257

Sachregister

A

Abbildung, direkte optische kolloider Teilchen 3
 Absolute Absorptionswerte in Kolloiden 340
 Absorption, allgemeine, in Kolloiden 308 ff
 Absorptionsfarben und Heterogenitätsfarben, gleichzeitiges Auftreten 379
 — und Komplementärfarben 378
 Absorptionskoeffizient 309 ff
 Absorptionskurven und Durchlaufkurven 377
 Absorption und Chromolyse 360
 Absorptions- und Heterogenitätsfarben, Unterscheidung 376
 Akzidentelle Zirkularpolarisation in Kolloiden 306
 Alexandrit, Polichroismus 371
 Amikronen 128
 Amikroskopie, Konzentrations-129
 —, optische und körperliche 129
 Analytischer Nachweis von Metallsuren durch Kolloidfärbung 342
 Analytische Verwendung von Kolloidfärbungen 340
 Antimonsulfid, Brechungskoeffizient 522
 Apparate, ultramikroskopische 130 ff
 — zur Messung der Trübungsstärke 6 ff
 Arsenotrisulfid, Farbkraft, Abhängigkeit vom Dispersitätsgrad 351
 Arsenotrisulfid, Brechungskoeffizient 522
 —, Polarisation 221
 —, spezifische Refraktion 525

B

Beugungstrübung 18 ff
 —, Theorie 81
 Beugungsfarben bei Metallsolen 479
 — in Kolloiden 308 ff
 — oder Opaleszenz 390 ff
 —, selektive und Dichroismus 475
 Beugungsfiguren 150
 Beugungsschirme 152
 Beugungsstrahlung, metallische 478
 Beugung und Interferenz an dispersen optischen Oberflächen 120
 Dichroismus in Kolloiden 368
 — und selektive Beugungsfarben 475
 Bleikarbonatsuspensoid, Opaleszenz 406
 Brechung als Grenzflächenphänomen 493
 — des Hydrophans 514 ff
 — der Gelatine, Einfluß der Temperaturbewegung 537
 — des Tabaschirs 514
 — emulsoider Kolloide 529
 — in dispersen Systemen 485 ff
 — in Kolloiden 485
 — in Kristalldispersoiden 517
 — in Kristallen und optische Anomalie 518
 — in Mischkristallen 518
 Brechungsfarben 381, 383 ff
 — in Kolloiden 308 ff
 — und Dispersitätsgrad 386
 — und Temperatur 384
 — von Zimtsäureäthylester 387
 Brechungskoeffizient, mittlerer, grobdisperser Systeme 486
 — —, hoherdisperser Systeme 491

- Brechungskoeffizient, mittlerer, hochdispers Systeme, Theoretisches 494
 — und Brechungsstrübung 489
 — und Dispersitätsgrad 521 ff
 — und Tyndallkugel 492
 — von Antimonsulfid 522
 — — Arsentrisulfid 522
 — — Eisenhydroxydsol 522
 — — Molybdänsäure 522
 — — Schwefelöl 523
 Brechungskoeffizienten, Mischungsformeln bei Molekulardispersoiden 499
 — — Gelatine 532
 — — von Kalumpalmitat 532
 — — Kasein 531
 — — Kieselsäure 531
 — — Metallen 67
 — — Eisenhydroxydsol 522
 — — Natriumoleat 533
 — — Natriumpalmitat 532
 — — Natriumstearat 532
 — — Seifenlösungen 532
 — — Tannin 531
 Brechungskonstanten von Emulsionen 534
 Brechung nichtmetallischer Sole 522
 — schwach solvatisierter Sole 522
 — solvatisierter Kolloide 529
 — —, Einfluß von Zusätzen 538
 — suspensoider Sole 522
 Brechungstheorie von Mischkornern von O. Wiener 496
 Brechungsstrübung 8
 — bei extremen Dispersitätsgraden 18
 — bei Metallsolen 69
 —, Lambert Beersches Gesetz 81
 —, Theorie von Clausius 80
 — und Brechungskoeffizient 489
 — — chromatische Zerlegung 12
 — — Dispersitätsgrad 11
 Brechung, Übergangserscheinungen zwischen Kolloiden und Molekulardispersoiden 538
 — und Alter von Kieselsäuresolen 538
 Brechungsvermögen, Gleichungen von Wintgen und Wiegner 502
 Brechungsvermögen, Methodik der Messung 507
 Brechung und Dispersion in festen Hydrogelen 513
 — — in groben Suspensionen 508
 — und Dispersitätsgrad bei Arsentrisulfidsolen 528
 — — bei Schwefelsolen 527
 — — bei Zinnsäuresolen 528
 — und Gelatinierung 537
 — von Eucalbinsolen, Einfluß der Temperatur 535
 — von Metallen, Einfluß des Dispersitätsgrades 70
 — von Pulvern 508
 Bronzefarben, technische 450
- C
- Calciumoxalsuspensoid, Opaleszenz 406
 Chromatische Zerlegung bei der Brechungsstrübung 12
 — — bei der Spiegelungsstrübung 16
 Chromolyse und Absorption 360
 Chromolytische Färbungen 364
 Chromo Ultra mikroskopie 202
- D
- Dampfstrahl, Farben 427
 —, farbiger, Herstellung 427
 — —, quantitative Messung 431
 Dampfstrahlfarben, Theorie 438
 — und Dispersitätsgrad 438
 — — Halos 437
 — — Interferenzen 440
 — — Koronen 437
 — — Regenbogenfarben 442
 — — Resonanz 440
 Deckkraft von Farbstoffen 17
 — weißer Farbstoffe 11
 Dextrine, Dichtung 267
 Dichroismus in Kolloiden 369
 Dimensionsmikroskopie 129
 Dimensionsgrenzen der Ultramikroskopie 198
 Dispersion als farbbildender Faktor 364
 —, anomale, und Oberflächenfarben 461
 — in dispersen Systemen 485, 505

- Dispersionsmittel, Einfluß auf den Tyndallkegel 102
- Dispersitätsgrad, Einfluß auf Brechung und Reflektion von Metallen 70
- — auf die Drehung 289, 293
- , Einfluß auf Trübungsstärke 25, 26
- , Einfluß auf Farbkraft kolloider Lösungen 345
- , Einfluß auf Opaleszenz 422
- , ultramikroskopische Bestimmung 188
- — —, Fehlerquellen 193
- und Brechung bei Arsentisulfidsolen 528
- — — bei Schwefelsolen 527
- — — bei Zinnsauresolen 528
- — Brechungsfarben 386
- — Brechungskoeffizient 524ff
- — Dimpfstrahlfarben 438
- — Konzentration, Bestimmung durch Polarisation 259
- — Lambert-Beers Gesetz 313
- — Oberflächenfarben 173
- — Opaleszenz 393
- — Polarisation 216
- — — bei Metallsolen 253
- — Strahlung bei Goldsolen 78
- — — in Metallsolen 87
- — Trübungsmaximum 20
- Doppelfarbigkeit in Kolloiden 368
- Drehung bei Molekulardispersoiden 304
- bei Zustandsänderungen 289
- der Cellulose 267
- — Dextrine 267
- — Gelatine 265
- — Nitrocellulose 267
- — Nucleinsäure 266
- — Polarisationsebene in Kolloiden 261 ff
- — Stärke 267
- des Celluloseesters 267
- — Edestins 266
- — Eialbumins 265
- — Fibrinogens 265
- — Gliadins 266
- — Globulins 266
- — Olykogens 267
- — Hamoglobins 265
- — Kasein 265
- — Kautschuks 267
- Drehung des Laktalbumin 265
- — Nucleoprotein 265
- — Serumalbumin 265
- — Zein 266
- , Einfluß des Dispersitätsgrades 289, 293
- in Suspensoiden 261 ff
- und elektrische Ladung bei Eiweißsolen 292
- und Molekularggregate 305
- — Molekulargewicht bei Tannin 300
- von Natriumchlorat-Dispersionen 263
- — Starkesolen 290 ff
- — Tannin 297
- — —, Einfluß der Konzentration 297
- — —, Einfluß des Dispersitätsgrades 301
- — —, Einfluß des Lösungsmittels 299
- Drehungsvermögen, spezifisches der Gelatine 280
- —, Einfluß der Konzentration 280
- von Eiweißsolen 283
- von Gelatine, Einfluß der Temperatur 283
- — —, Einfluß von Zusätzen 285
- von Starkesolen 287
- Dunkelfeld bei der Ultramikroskopie 126
- Durchlasskurven und Absorptionskurven 377
- Durchsichts- und Oberflächenfarben, Gleichzeitigkeit bei Kolloiden 476

E

- Edestin, Drehung 266
- Eialbumin, Drehung 265
- Eieralbuminsole, Brechung, Einfluß der Temperatur 535
- Eisenhydroxydsol, Brechungskoeffizient 522
- , Polarisation 221
- , spezifische Refraktion 525
- Eisenhydroxydsol, Farbkraft, Abhängigkeit vom Dispersitätsgrad 351
- , Lambert-Beers Gesetz 337
- Eis, kolloides, Opaleszenz 394

Erweisslösungen, Brechungskonstanten 534
 —, Trübungserscheinungen 38
 Eiweißsole, Drehung und elektrische Ladung 292
 —, Linksdrehung 268
 —, optische Drehung 265
 —, optisches Drehungsvermögen 283
 —, Opaleszenz, ultraviolette 396
 Elektrolyte, Einfluß auf Intensität kritischer Trübungen 64
 Emulsoid Kolloide, Brechung 529
 — —, Multirotation 268
 —, Trübungserscheinungen beim Waschen und Entwässern 44
 —, Ultramikroskopie 150
 Emulsoid Komplexe, Ultramikroskopie 160
 Entmischung und Trübung 36
 Erdatmosphäre, Polarisation 218
 Extinktion in Metallsolen 314 ff

F

Farbbildende Faktoren in Dispersoiden 364 ff
 Farbbildung durch Resonanz 367
 Färben des Dampfstrahls 427
 Färben „farbloser“ Kolloide 381
 — nichtmetallischer Kolloide 381
 — trüber Medien 390 ff
 — in gasförmigen Dispersoiden 124
 — in Dispersoiden, Entstehung 360
 Farbenentstehung durch Beugungsgitter 367
 Farbkraft in Kolloiden 340
 — kolloider Lösungen, Einfluß von Dispersitätsgrad 345
 — kolloider Lösungen, Einfluß von Zusätzen 351
 — kolloider Systeme, Theorie 359
 —, Maximum bei mittleren Dispersitätsweiten 358
 — verschieden disperser Systeme 344
 — von Arsentrisulfidsolen, Abhängigkeit vom Dispersitätsgrad 351
 — von Eisenhydroxidsolen, Abhängigkeit vom Dispersitätsgrad 351

Farbkraft von Goldsolen, Abhängigkeit vom Dispersitätsgrad 347
 — von Goldsolen, zeitliche Zunahme 355
 — — Kolloiden und Spektralanalyse 341
 Färbungen von Kolloiden, analytische Verwendung 340
 Farbstofflösungen, Ultramikroskopie 183
 Farbstoffsole, Metallglanz 78
 —, Trübung 78
 Feste Kolloide, Ultramikroskopie 187
 Fibrinogen, Drehung 265
 Firnisse, farbige 449
 Fluoreszenzlösungen, Lambert-Beers Gesetz 335
 Fluoreszenzkegel und Tyndallkegel, Unterschiede 99
 Fraunhofer-Babinet'sches Theorem 122
 Fresnel'sche Reflexion 471
 Funkeln der Ultramikronen 154

G

Gallerten, Butschli's Theorie derselben 176
 —, Mikroskopie derselben 171
 —, mikroskopische und ultramikroskopische Struktur 172
 —, periodische Strukturen in ihnen 173
 —, Struktur und Ultramikroskopie 174
 —, Ultramikroskopie der 160
 Gelatine, Brechung, Einfluß der Temperaturbewegung 537
 —, Brechungskoeffizient 532
 —, Drehung 265
 —, Drehungsvermögen 280
 — —, Einfluß der Temperatur 283
 — —, Einfluß von Zusätzen 285
 —, Multirotation, Kinetik 276
 —, Opaleszenz, ultraviolette 397
 Gelatinelösungen, Trübungserscheinungen 30
 Gelatinesole, Multirotation 269
 —, optische Drehung 269
 — — —, Einfluß der Konzentration 272
 — — —, Einfluß der Temperatur 271

Gelatinsole, optische Dichtung,
Einfluß von Zusätzen 271
—, Trübung und Konzentration
33
Gelatinierung und Brechung 537
— und Trübungserscheinungen
39
—, Ultramikroskopie 161, 168
Glanz, farbiger und farblos
448
— —, und Oberflächentuben
448 ff
Glanzpapier 449
Gladin, Drehung 269
Globulin, Drehung 266
Glykogen, Drehung 267
Glyzein Wassermische, Ultra-
mikroskopie 181
Gold, kolloides, Strahlung 76
—, Reflexionsvermögen und
Schichtdicke 73
Goldsole, Farbkraft, Abhängigkeit
vom Dispersitätsgrad 347
— —, zeitliche Zunahme 355
—, Polarisation 232, 236, 240,
242
—, Strahlung 76, 88, 91 ff
—, Ultramikroskopie 117
Großdisperse Systeme, mittlerer
Brechungskoeffizient 486
Große Suspensionen, Brechung
und Dispersion 508

H

Haidinger's Gesetz bei Ober-
flächenfarben 457
Hides und Dampfstrahlfarben 437
Hamoglobin, Drehung 265
Hamoglobinosungen und Lam-
bert-Beers Gesetz 325
Heterogenität, optische 31f
Heterogenitätsfarben kolloider Sys-
teme 360 ff
— und Absorptionfarben, gleich
zeitiges Auftreten 379
Heterogenitäts- und Absorptions-
farben-Unterscheidung 376
Himmelsfarben und Opaleszenz
425
Hoßdisperse Systeme, Tyndall-
kegel bei 103
Hoßdisperse Systeme, mittlerer
Brechungskoeffizient 491

Hoßdisperse Systeme, mittlerer
Brechungskoeffizient, Theorie
tisches 494
Homogene Systeme, Tyndallkegel
103
Hydrogel, Brechung und Di-
spersion 513
Hydrophan, Brechungen 511 ff
—, Trübungserscheinungen 51
Hysteresis bei der Trübung von
Kieselsäuregelen 49

I

Iktagraphie, Benutzung des Po-
lariscope zur 456
Indikatoren, Ultramikroskopie 186
Interferenz als farbbildender Fak-
tor 364
— und Beugung an dispersen op-
tischen Oberflächen 120
— und Dampfstrahlfarben 440
Interferenzfarben in lumineszen-
tischen Systemen 366
Isodisperse, Tyndallkegel 106
Isoradianten 91

K

Kahumpalmitat, Brechungskoeffi-
zient 532
Kardiodiskondensor 141
Kasein, Brechungskoeffizient 531
Kasein, Drehung 265
Kautschuk, Drehung 267
Kieselsäure, Brechungskoeffizient
531
Kieselsäuregel, Hysteresis bei
der Trübung 49
—, Trübungen 46
—, Trübung und Dichtänderun-
gen 49
—, Theorie der Trübung 52
—, Umschlag 47
Kieselstein, Polarisation 221
—, spezifische Refraktion 533
Kieselsäuresole, Brechung und
Alter 538
Koagulation, Ultramikroskopie 167
Körper und Oberflächenfarben,
experimentelle Unterschiede 447
— — — in dispersen Systemen,
Eigentümlichkeiten 479
Kolloide Dimensionen und Bre-
chungskoeffizient bei Metallen
71

kolloide Metalle, optische Drehung 264
 Kolloide, Zirkularpolarisation 263
 Kolophonumsuspensionen, Trübungsstärke 22
 Komplexe Emulsioide, Trübungserscheinungen 42
 Konzentration, Einfluß auf die Trübungsstärke 27
 Koronen und Dampfstrahlfarben 437
 Kristalldispersoide, Brechungen 517
 Kristalle, Oberflächfarben 456
 Kristallgalliten, Ultramikroskopie 163
 Kristallinische Flüssigkeiten, Ultramikroskopie 179
 Kritische Flüssigkeitsgemische, Trübungen 25
 — —, Trübungsmaximum 31
 — —, Trübungsstärke und Konzentration 32
 — —, Ultramikroskopie 179
 Kritische Trübungen 60
 — —, Einfluß von Zusätzen 61
 — — und Temperatur 62
 Kundts Gesetz bei Oberflächenfarben 457
 Kupfernatriumsilikat, Polarisation 221

L

Laktalbumin, Drehung 265
 Lambert Beers Gesetz bei der Brechungstrübung 81
 — — bei der Spiegelungstrübung 81
 — — bei Eisenhydroxydsolen 337
 — — bei Fluoreszenzösungen 335
 — — bei Kolloiden 308 ff
 — — bei Metallsolen, experimentelle Prüfungen 329
 — — bei Molekular- und Ionidispersoiden 333
 — — bei nichtmetallischen Kolloiden 312 ff, 324 ff
 — —, experimentelle Prüfung 324 ff
 — — in Metallschichten 319 ff
 — —, komplexe Fälle und Übergangserscheinungen 333
 — — und Dispersitätsgrad 313
 — — — Hämoglobinslösungen 325

Lambert-Beers Gesetz und kritische Teilchengröße 323 ff
 Lamellare Systeme, Interferenzfarben 366
 Lasurfarben 449
 Leitfähigkeit und Tyndallkegel 111
 Linksdrrehung, Emulsioide 268
 Lösungen, Tyndallkegel bei 108

M

Mastixsolk, Einfluß von Alter auf die Opaleszenz 420
 —, Polarisation 220, 223, 225 226 ff
 —, Prüfung der Opaleszenztheorien 418
 Mastixsuspensionsoide, bolometrische Messung der Opaleszenz 404
 —, quantitative Messung der Opaleszenz 402 ff
 Metalle, Brechungskoeffizienten 67
 —, Brechungskoeffizient und kolloide Dimensionen 71
 —, Einfluß von Dispersitätsgrad auf Brechung und Reflexion 70
 —, kolloide, optische Drehung 261
 —, Oberflächenfarben 151
 —, Reflexionsvermögen 68
 — — und kolloide Dimensionen 73
 Metallglanz bei Farbstoffisolen 78
 Metallische Beugungsstrahlung 478
 — Dispersoide, Trübungserscheinungen 65 ff
 — Farben in Kolloiden 446
 — Reflexion 470
 Metallschichten, Lambert Beers Gesetz bei 319
 Metallsolk, Beugungsstrahlung 479
 —, Brechungstrübung 69
 —, Extraktion 314
 —, Lambert Beers Gesetz, experimentelle Prüfung 329
 —, seltliche Strahlungen 65
 —, Spiegelungstrübung 69
 —, Strahlung, Theorie 85
 — —, Experimentelles 75 ff
 — — und Dispersitätsgrad 87
 Mikroskopie der Galliten 171
 — und Ultramikroskopie 123

Mikroskopische Sichtbarkeitsgrenze 125

Milchopaleszenz 407

Mischkörper, Brechungstheorie von O Wiener 496

Mischkristalle, Brechungen in 518

Mischungsformeln des Brechungskoeffizienten bei Molekulardispersen 499

Moleküllgregare und Drehung 304, 305

Molekulardisperse Systeme, Tyndallregel 107

Molybdänsäure, Brechungskoeffizient 522

Multirotation der Gelatine, Kinetik 276

— in emulsoiden Kolloiden 268

— und Viskosität 275

— von Gelatinsolen 269

Myrthensuspensoid, Opaleszenz 106

N

Natriumoleat, Brechungskoeffizient 533

Natriumpalmitat, Brechungskoeffizient 532

Natriumstearat, Brechungskoeffizient 532

Nebelfarben 432

— von Salmiak 437

Nichtelektrolyte, Einfluß auf Intensität elektrischer Trübungen 64

Nitrozellulose, Drehung 267

Nukleinsäure, Drehung 266

Nukleoprotein, Drehung 265

O

Oberflächenfarben, Einfluß von Blick- und Beleuchtungswinkel 452

—, Einfluß des Brechungsvermögens des angrenzenden Mediums 453

— in Kolloiden 308 ff., 446

— und andere optische Eigenschaften 457

— und anomale Dispersion 461

— und Dispersitätsgrad 475

Oberflächen- und Durchsichtsfarben, Gleichzeitigkeit bei Kolloiden 476

Oberflächenfarben und farbiges Glanz 118

—, Haidinger's Gesetz 457

— in Kolloiden 308 ff., 446

—, innere und äußere in dispersen Systemen 479 ff

—, Kundt's Gesetz 457

—, mathematische Theorie 473

Oberflächen- und Körperfarben, experimentelle Unterschiede 447

— — — in dispersen Systemen, Eigentümlichkeiten 479

Oberflächenfarben 374

—, Polarisation derselben 454

—, Regel von Walter 453

—, Stokes Gesetz 457

—, Theorie 462 ff., 470 ff

—, Untersuchungsmethoden 481

— von Kristallen 456

— von Metallen 451

Oberflächenfarbe und Strich von Mineralien 459

—, „wahre“ von Metallen 451

Opaleszenz, bolometrische Messung 404

— und Dispersitätsgrad 392

—, Einfluß von Alter bei Mastixsolen 420

—, Einfluß von Alter bei Silberchlorid 420

—, Einfluß von Alter bei Zitronenessenz 421

—, Einfluß von Dispersitätsgrad 422

—, Einfluß von Konzentration 422

Opaleszenzfarbentheorie 408

— von Brücke 411

— — Clausius 409

— — Lemmel 413

— — Mie 416

— — Lord Rayleigh 413

Opaleszenzfärbungen, Unabhängigkeit vom Brechungskoeffizienten 39

Opaleszenz fester Systeme 407

Opaleszenz- oder Beugungsfarben 390 ff

Opaleszenz und Himmelsfarben 125

Strahlung in Metallsolen, Theorie 85

- , seitliche bei Metallsolen 65
- , selektive in Kolloiden 362
- von Silbersolen 88, 91 ff

Strahlungs- und Brechungsindex 11

Strahlung und Dispersitätsgrad bei Goldsolen 78

- von Goldsolen 76, 88, 91 ff
- bei kolloidem Gold 76

Strich von Muncralen und Oberflächenfarbe 459

Struktur der Gallerten und Ultramikroskopie 174

Strukturen in Gallerten 173

- , körnige und wabige, Ultramikroskopie 164

Submikronen 128

Suspensioide, Drehung 261 ff

- , grobere, Ultramikroskopie 150
- , optische Aktivität 263
- , Ultramikroskopie 147

T

Tabaschir, Brechungen 514

- , Trubungserscheinungen 51

Tannin, Brechungskoeffizient 531

- , Drehung 297

- , —, Einfluß des Dispersitätsgrades 301

- , —, Einfluß der Konzentration 297

- , —, Einfluß des Lösungsmittels 299

- , — und Molekulargewicht 200

- , spezifische Refraktion 533

Theorie der Beugungstrübung 81

- der Brechungstrübung von Clausius 80

- der Spiegelungstrübung von Clausius 80

- , strengere, der Trübungerscheinungen 79 ff

Trübung, Anomalien 27

- bei Farbstoffsolen 78

- und Konzentration bei Gellatinesolen 33

Trübung in Kieselsauregelen 46

Trübung von Kieselsauregelen und Dichteänderungen 49

- kritischer Flüssigkeitsgemische 25

- , nahere Definition 6

Trübung nichtmetallischer Systeme 22

- beim Quellen von Starkesuspension 41

- und Opaleszenz 392

Trubungserscheinungen 3 ff

- , Einfluß von Elektrolyten 37

- an Erweißlösungen 38

- und Entmischung 36

- bei Gellatinesolungen 30

- beim Gellatinieren 39

- bei Hydrophan 51

- und Ionisierung 37

- bei Kieselsauregelen, Theorie 52

- bei komplexen Emulsoiden 42

- metallischer Dispersoide 65 ff

- beim Quellen 39

- von Salmiaknebeln 23

- , strengere Theorie 79 ff

- bei Tabaschir 51

- beim Wasern und Entwässern von Emulsoiden 44

- an Zinnsäuren 38

- und Zustandsänderungen 35

Trubungsstärke und Temperatur bei kritischen Trübungen 62

- von Kolophoniumsuspensionen 22

Trubungsmaximum und Dispersitätsgrad 20

- bei kritischen Flüssigkeitsgemischen 31

- , Einfluß der Konzentration 27

- , Einfluß des Dispersitätsgrades 25

- kritischer Flüssigkeitsgemische und Konzentration 32

- , Messungen 6

- nichtmetallischer Dispersoide und Dispersitätsgrad 26

- , zeitliche Variationen 22

Tyndallphanomen 95 ff

- , Methodik 95

Tyndallsblau 424

Tyndallkegel 97

- , Ablenkung durch Brechung 492

- und Dispersionsmittel 102

- und Fluoreszenzkegel, Unterschiede 99

- bei hochdispersen Systemen 103

- bei homogenen Systemen 103

- Tyndallkegel bei Isodispersoiden 106
 — bei Lösungen 108
 — — molekularen Systemen 107
 — bei submolekularen Dispersoiden 100
 — und Leitfähigkeit 111
 — und Polarisation 99
 — und Röntgenstrahlen 115
 —, ultravioletter 113
 —, Verbreitung 100 ff
 —, zeitliche Änderungen bei hochdispersen Systemen 111

U

- Übergangserscheinungen bei der allgemeinen Absorption 333 ff
 — bei der Brechung 500, 538
 — bei der Drehung 304 ff
 — bei der Polarisation 254
 — bei der Trübung 108 ff
 — bei der Ultramikroskopie 198 ff

Umschlag bei Kieselsauregele 47
 Ultrakondensoren 136 ff, 142

Ultrakuvette 134

Ultramikronen 128

—, Funkeln 154

Ultramikroskope, Vergleich derselben 145

Ultramikroskop von Cotton und Mouton 137

— von O. Helmstadt 138

— von Siedentopf-Zsigmondy 131

Ultramikroskopie 120 ff, 123

— der Emulsoide 155 ff

— der Gelatinierung 161, 168

— der Goldsole 147

— der Indikatoren 186

— der Koagulation 167

—, Dimensionsgrenzen 198

—, Doppelsterne bei der 153

—, tester Kolloide 187

— groberer Suspensoide 150

—, körniger und wabiger Strukturen 164

— und Dunkelfeld 126

— und Fraunhofer-Babinet'sches Theorem 122

— von Emulsoidkomplexen 160

— von Farbstofflösungen 183

— von Gallerten 160

Ultramikroskopie kristallinischer Flüssigkeiten 179

— kritischer Flüssigkeitsgemische 179

— der Kristallgallerten 163

— der Seifengallerten 171

— und selbstleuchtende Teilchen 121

— solvatisierter Kolloide 155

— der Suspensoide 147

— von blauem Steinsalz 188

— von Zustandsänderungen 166

Ultramikroskopische Apparate 130 ff

— Abbildung, Theorie 124

— Bestimmung des Dispersitätsgrades 188

— — —, Fehlerquellen 193

— Nomenklatur 128

— und mikroskopische Struktur der Gallerten 172

Ultravioletter Tyndallkegel 113

V

Viskosität und optische Drehung 275

— und Multirotation 275

W

Wassern und Entwässern von Emulsoiden und Trübungerscheinungen 44

Wechselbarkeit in Kolloiden 370

Weiße Farbstoffe 17

Z

Zein, Drehung 266

Zellulose, Drehung 267

Zelluloseester, Drehung 267

Zeitliche Änderung des Tyndallkegels bei hochdispersen Systemen 111

Zimtsäureäthylester, Brechungs-farben 387

Zinn-säuren, Trübungerscheinungen 38

Zirkularpolarisation in Kolloiden 263

Zitronen-essenz, Einfluß von Alter auf die Opaleszenz 421

Zustandsänderungen, Drehung bei 289

— und Trübung 35

—, Ultramikroskopie 166